SÉRIE VIII. — TOME VII. N° 3. MARS 1946.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

EXISTENCE PROBABLE D'UNE PARTICULE DE MASSE $(990 \pm 12 \text{ pour } 100) m_0$ DANS LE RAYONNEMENT COSMIQUE

Par L. LEPRINCE-RINGUET et M. LHÉRITIER.

Sommaire. — La méthode de la collision élastique entre particule incidente et électron du gaz d'une chambre de Wilson a été appliquée à un certain nombre de chocs observés sur un total d'environ 10 000 trajectoires. Dans les cas favorables, la masse de la particule incidente peut ainsi être mesurée. Nous avons, en particulier, observé une collision permettant d'attribuer, si toutefois elle est élastique, à la particule incidente, la masse (990 ± 12 pour 100), m_0, soit environ quatre fois la masse du mésoton habituel et moitié de celle du proton.

L'observation, faite en 1940 par L. Leprince-Ringuet, E. Nageotte, S. Gorodetzky et R. Richard-Foy (1) d'un cliché de collision entre un mésoton du rayonnement cosmique et un électron du gaz d'une chambre de Wilson avait permis, en admettant le caractère élastique du choc, de calculer la masse du mésoton avec une assez bonne précision. Nous avions trouvé

$$M_0 = (240 \pm 10 \text{ pour } 100) m_0,$$

m_0 étant la masse au repos de l'électron.

Cette observation favorable nous a incités à développer l'étude de la méthode de choc élastique en vue de déterminer la masse des particules du rayonnement cosmique, cette méthode étant capable de donner des mesures sans faire appel, comme font les autres méthodes, aux hypothèses habituelles sur le mode de perte d'énergie des particules à la traversée de la matière. Depuis la publication du cliché de collision entre le mésoton de masse 240 et un électron, des travaux de Richard-Foy (2), S. Gorodetzky (3), S. Gorodetzky et L. Leprince-Ringuet (4) ont permis de préciser les conditions expérimentales les plus favorables à une bonne détermination de la masse. A la suite de ces travaux, des recherches expérimentales ont été poursuivies au laboratoire de Largentière-la-Bessée (Hautes-Alpes) situé à 1000 m d'altitude, au moyen d'une grande chambre de Wilson (75 cm de hauteur, 15 de largeur, 10 de profondeur) commandée par compteurs d'électrons, et baignant dans un champ magnétique produit par la bobine sans fer de MM. Cotton et Tsaï construite en 1937 pour le Palais de la Découverte.

En 1943 nous avons pris environ 10 000 clichés, le rayonnement déclenchant les compteurs et traversant la chambre étant filtré par 10 cm de plomb. Nous n'avons placé aucun écran dans la chambre, de façon à bien mesurer les courbures des trajectoires, et nous avons adopté pour le champ H une valeur de 2500 gauss environ, valeur que l'on peut considérer, à la suite des travaux précédemment cités, comme la plus favorable à l'obtention de résultats exploitables.

Nous avons obtenu une dizaine de clichés de collision susceptibles d'être exploités. Six d'entre eux, sur lesquels le primaire possède une énergie considérable, ne permettent pas d'obtenir une mesure, ou même une indication de masse : ils sont

(1) L. LEPRINCE-RINGUET, S. GORODETZKY, E. NAGEOTTE et R. RICHARD-FOY, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**; *Phys. Rev.*, 1941, **59**, p. 460; *J. de Physique*, 1942, p. 63.

(2) R. RICHARD-FOY, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 724; *Cahiers de Physique*, 2e série, 1942.

(3) S. GORODETZKY, *Thèse* (Paris, Masson, édit., 1942); *Ann. de Physique*, janvier 1944.

(4) L. LEPRINCE-RINGUET et S. GORODETZKY, *C. R. Acad. Sc.*, 1er décembre 1941.

donc inutilisables sous ce rapport. En revanche ils sont extrêmement précieux, comme nous le verrons plus loin, pour confirmer la validité de la méthode et le caractère élastique de la collision.

Aucun des autres clichés ne nous fournit une mesure précise de la masse du mésoton, analogue à celle que nous avons eu la grande chance d'obtenir en 1940; mais trois clichés, pour lesquels les mesures sont bonnes (sans toutefois correspondre aux valeurs des courbures et des angles les plus favorables à une détermination précise) encadrent correctement la masse habituelle du mésoton.

Enfin un cliché nous apparaît comme remarquable : il montre une collision d'une particule positive avec un électron; de bonnes conditions de mesure se trouvent réalisées, comme nous allons le voir. La masse, calculée en supposant le choc élastique, est de 990 fois celle de l'électron, soit quatre fois environ celle du mésoton.

Étant donnée la valeur exceptionnelle de cette masse, il importe de faire ici une discussion détaillée de la méthode ainsi que des conditions expérimentales et des précautions prises.

Calcul de la masse. — Les données sont les suivantes : ρ_1 et ρ_3 sont les projections sur le plan médian de la chambre, perpendiculaire au champ magnétique H, des rayons de courbure du primaire

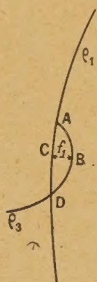


Fig. 1.

et du secondaire, f_1 la distance BC dont la projection du secondaire s'écarte de celle du primaire, ζ l'angle de départ du secondaire par rapport au plan médian, α l'angle (nécessairement faible) que fait le primaire avec ce plan (*fig.* 1).

Pour déterminer la masse, nous utilisons l'abaque de Richard-Foy ([2]), que nous reproduisons figure 2. Le champ H s'introduit par la longueur

$$\rho_0 = \frac{1700}{H \text{ gauss}} \quad (\rho_0 \text{ en centimètres}).$$

La détermination de la masse se fait en deux opérations successives. Tout d'abord on calcule $\frac{f}{\rho_0}$ et $\frac{\rho_3}{\rho_0 \cos\zeta}$ à partir des mesures du cliché, et on lit, sur l'abaque, la valeur d'une fonction Z de ces données; f est la flèche lue sur la projection, lorsque les angles α et ζ sont faibles; dans le cas contraire, f se compose de deux termes

$$f = f_1 \cos\alpha + \rho_3 \frac{1 - \cos(\zeta \pm \alpha)}{\cos\zeta}, \quad f_1 \text{ étant la flèche de BC.}$$

On voit dès maintenant qu'une bonne précision sur f sera difficile à obtenir lorsque ζ et α ne seront pas très faibles, car les erreurs possibles sur la mesure des angles interviendront dans la précision

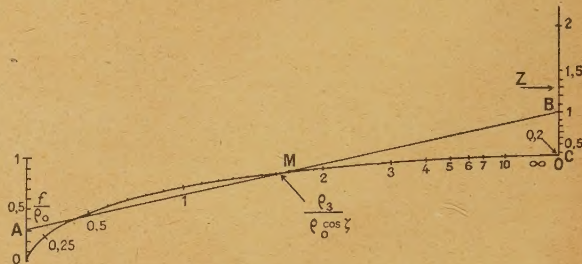


Fig. 2.

sur f. Il est donc indispensable de s'assurer une bonne méthode de mesure de ces angles. On voit aussi qu'une très bonne précision sur f est indispensable lorsque $\frac{\rho_3}{\rho_0 \cos\zeta}$ est faible; pour les grandes valeurs de $\frac{\rho_3}{\rho_0 \cos\zeta}$, la détermination de f peut être moins précise.

Enfin il est important de constater que, pour la détermination de Z, ρ_1 n'intervient pas : *on pourra donc faire cette première opération* (*calcul de* Z) *même sur les clichés sur lesquels la courbure du primaire est trop faible pour pouvoir être mesurée.*

Lorsque l'on a obtenu la valeur de Z d'après l'abaque, la masse s'en déduit par la formule

$$\frac{M_0}{m_0} = \mu_0 = Z \frac{\rho_1}{\rho_0};$$

ρ_1 n'intervient que dans cette relation.

Si donc ρ_1 est trop grand pour être mesuré (primaire trop raide, $\rho_1 > 10\,000$ cm) on devra trouver sur l'abaque (à partir de ρ_3, de H et des angles) une valeur de Z voisine de zéro, car ρ_0 est de l'ordre de 0,6 à 0,7 et μ ne peut dépasser plusieurs milliers. Comme la graduation de Z est très serrée au voisinage de zéro, on devra trouver pratiquement le point O.

Ainsi les clichés de collision à primaire très raide sont un instrument de contrôle très utile; si, d'après les données des secondaires, on encadre la valeur zéro de l'axe des Z, on peut être assuré, d'une part qu'il n'y a pas de graves erreurs systématiques (mauvaise restitution dans l'espace par exemple), d'autre part, que la collision est bien élastique.

S'il n'en était pas ainsi, on aurait, à valeur égale de ρ_3 et ρ_0, éjection du secondaire dans une autre direction, donc valeur différente de f, ce qui fausserait complètement les résultats, une petite modification de f ayant en général une grande répercussion sur Z.

Il se peut que, sur un cliché, une compensation se produise entre divers facteurs, mais l'obtention de six clichés fournissant tous un bon encadrement de $Z = 0$ donne une garantie complète de la bonne utilisation de la méthode et du caractère élastique du choc (nous rappelons que l'expression de collision élastique signifie qu'une particule d'énergie notable, non visible sur le cliché, un photon de grande énergie par exemple, n'a pas été émise au moment du choc, de sorte que l'on peut appliquer la conservation de l'énergie et de l'impulsion au système primaire-secondaire).

Tableau des résultats.

N° du cliché.	ρ_1 (cm).	ρ_0 (cm).	f_1 (cm).	ρ_3 (cm).	$(\zeta \pm \alpha)$ (°C.).	f_2 (cm).	$\frac{f}{f_0}$.	$\frac{\rho_3}{\rho_0 \cos\zeta}$.	Z (μ).
A. 4967.....	2000 à 2500	0,59	0,16 à 0,25	2,95 à 3,05	20,5 + 5,5 à 21,5 + 5,5	0,32	0,81 à 0,96	$5,5 \pm \varepsilon$	$-0,18 < Z < +0,18$ Très bon encadrement de $Z \cong 0$
5395.....	670 à 860	0,61	0,20 à 0,25	0,70 à 0,77	46 + 10 à 48 + 10	0,20 à 0,22	0,66 à 0,80	0,62 à 1,80	$-0,1 < Z < +0,1$ Encadrement excellent
6981.....	1100 à 1300	0,71	0,57 précis	4,5 à 4,9	8 1/2 — 1	0,05	0,87 précis	6,3 à 6,9	$-0,05 < Z < +0,1$ Très bon encadrement de $Z = 0$
7472.....	>10000	0,665	0,50 à 0,55	1,90 à 2,00	13 — 1	0,041 à 0,046	0,81 à 0,895	2,9 à 3,1	$-0,24 < Z < +0,18$ Bon encadrement de $Z = 0$
3192.....	> 2000	0,665	0,46 environ	1,6 environ	Très faible	ε	Le secondaire fait plusieurs tours. On doit trouver $f = 0,51$ cm ; or, on trouve $f_1 = 0,46$ cm et $f_2 = \varepsilon$ Bonne confirmation		
7401.....	3000	0,68	0,55	1,8 environ	Très faible	ε	Le secondaire fait plusieurs tours. On doit trouver $f = 0,55$ cm ; or, on trouve $f_1 = 0,55$ cm et $f_2 = \varepsilon$ Très bonne confirmation		
B. 1722.....	1200 à 1800	0,63	0,30 à 0,37	1,4 précis	22 à 26	0,145 à 0,175	0,70 à 0,86	2,3	$-0,18 < Z < +0,31$ $\mu_{moy} \cong 300$ $\mu_{max} < 700$
3613.....	350 à 425	0,70	0,25 à 0,40	1,50 à 1,55	7 1/2 à 12 1/2	0,015 à 0,040	0,38 à 0,63	2,15	$200 < \mu < 450$ Mesure peu précise à cause de f_1, malgré la faible valeur de ρ_1
6181.....	1100 à 1300	0,68	0,25 à 0,38	2,8 à 2,9	18° à 21°	0,155 à 0,23	0,6 à 0,9	4,3 à 4,5	$-0,18 < Z < 0,39$
C. 5567..... (> 0)	650 à 750	0,69	0,00 à 0,07	1,45 à 1,55	16 + 4 à 20 + 4	0,09 à 0,11	0,13 à 0,25	2,2 à 2,3	$\mu_0 = 990 \pm 12$ pour 100 $0,92 < Z < 1,06$

Discussion des résultats.

1. **Précautions prises.** — Une objection se présente immédiatement : est-on sûr du caractère secondaire de l'électron éjecté ?

Pour avoir de bonnes garanties sur le caractère secondaire de l'électron, et aussi pour obtenir de bonnes mesures des angles dans l'espace, nous avons photographié chaque détente avec trois appareils, l'un étant placé dans l'axe du champ magnétique, à 3,30 mètres de la chambre, de façon à obtenir une bonne mesure des projections des

trajectoires sur le plan médian, les deux autres à 20° de cet axe. On obtient ainsi trois vues stéréoscopique du même phénomène.

De plus la restitution des trajectoires dans l'espace a été effectuée en utilisant les trois appareils qui ont servi à prendre les clichés, et en projetant ces clichés sur un écran mobile, parallèle au plan médian de la chambre.

Ce dispositif donne une excellente garantie puisqu'il sépare deux points distants de 1 mm en profondeur; il permet d'autre part une mesure directe des directions, dans l'espace, du primaire et du secondaire.

Enfin nous avons pris une précaution supplémentaire : au cours des expériences faites les années précédentes, la largeur éclairée de la chambre était à peu près égale à celle des compteurs (4 cm). De la sorte certains rayons primaires passaient fort près de la limite de la zone éclairée, et il arrivait parfois qu'un électron issu du fond de la chambre et débouchant dans la zone éclairée au voisinage immédiat du rayon cosmique pût être pris pour un secondaire. Cette cause d'incertitude a été supprimée : la profondeur éclairée de la chambre a été portée à 10 cm, ce qui dépasse largement la profondeur définie par les compteurs (8 cm actuellement).

Grâce à ces diverses précautions on peut estimer que la probabilité pour qu'un électron d'énergie notable ayant pris naissance dans le gaz de la chambre puisse être confondu avec un secondaire est de l'ordre de 10^{-6} par cliché.

2. **Confirmation de la méthode.** — Les six clichés dont les données sont portées dans la partie A du tableau sont des clichés de collision à primaire raide ($\rho_1 > 2000$, parfois à 10 000 cm). On voit que l'encadrement de $Z = 0$ est excellent. Sur le 5395 la précision des lectures est extrême; il s'agit là d'un électron de très grande énergie, qui n'a pas traversé les compteurs, et qui est postérieur à la détente, donc plus fin que les trajectoires cosmiques habituelles. De plus, dans ce cliché, les angles ζ et α sont très grands (47° et 10°). Comme leur mesure s'effectue avec précision, le bon encadrement de $Z = 0$ constitue une vérification spécialement sûre de la méthode. Le 6981 présente un secondaire d'énergie exceptionnellement élevée; ζ et α sont faibles et la grande valeur de ρ_3 rend moins exigeante la mesure de f. Les clichés 7472 et 4967 fournissent également de très bons encadrements. Enfin 3192 et 7401 doivent être considérés à part; le secondaire, d'énergie modérée, fait plusieurs tours complets avant de sortir de la zone éclairée; la mesure de ζ en est rendue difficile, mais on est sûr que ζ est faible et que f_2 est à peu près négligeable. En revanche f_1 est bien mesurable, et est seul introduit pour la vérification.

3. **Clichés encadrant le mésoton normal.** — Les trois clichés indiqués (groupe B du tableau des résultats) donnent un encadrement de la masse $M_0 = 240\, m_0$ du mésoton normal. Le 1722 et 6181 ne permettent d'obtenir aucune précision à cause de la trop grande valeur de l'énergie du primaire (le moment réduit $P = \frac{pc}{M_0 c^2} \simeq 8$, ce qui est trop pour permettre une mesure). On peut seulement dire que la masse est comprise entre 0 et 700. Le cliché 3613 fournit une valeur plus favorable du moment réduit, mais f_1 n'est pas bien déterminée : l'encadrement donne 200 et 450 comme limites extrêmes.

4. **Examen d'un cliché remarquable.** — Le cliché 5567 se présente dans de très bonnes conditions : f_1 est très faible et mesurée avec précision; f_2 est également faible, quoique non négligeable, si bien que la flèche totale $f = f_1 + f_0$ atteint au plus le quart de ρ_0; les conditions sont telles que des erreurs même notables sur f_1 et sur ζ affecteraient à peu près linéairement la valeur de la masse, ce qui est le cas le plus favorable.

On pourrait se demander, pour tenter d'expliquer le résultat au moyen d'un mésoton normal, si le secondaire n'a pas subi, dans ses premiers millimètres de trajectoire, une dispersion notable, faussant ainsi la flèche véritable. Ce ne peut être le cas; même si l'on supposait une dispersion de 6° au départ, ce qui serait considérable et fort improbable pour un électron de $1{,}1 \times 10^6$ eV, la valeur de la masse ne serait modifiée que de 80 unités.

Ainsi les formules de collision élastique donnent, pour le primaire qui est positif, la masse au repos suivante :

$$M_0 = (990 \pm 12 \text{ pour } 100)\, m_0.$$

Le 12 pour 100 n'est pas l'erreur moyenne, mais correspond aux limites extrêmes d'un encadrement sévère des mesures ainsi que nous l'avons toujours fait antérieurement; cette masse est quadruple de celle du mésoton normal; une particule ayant la moitié de la masse du proton entrerait d'ailleurs aussi dans l'intervalle de nos mesures.

Ce résultat est donné sous réserve que la collision soit élastique, ce que nous ne pouvons naturellement pas affirmer d'après le cliché envisagé, mais que nous pouvons affirmer être vérifié sur les six clichés observés de secondaire à primaire raide; sous réserve également que les charges électriques des particules incidente et heurtée soient celles de l'électron, ce qui est probable, la charge double étant exclue par l'observation de l'ionisation spécifique.

Une dernière remarque peut être faite à propos de ces résultats : les collisions observées sur les particules de masse élevée ont beaucoup plus de chances d'être exploitables que celles observées

sur les mésotons habituels. En effet, une collision ne peut fournir de mesure que si le moment réduit $P = \frac{pc}{M_0 c^2}$ (p étant l'impulsion) est faible ($P < 4$). Or les particules constituant le rayonnement pénétrant ont une impulsion moyenne pc de 1000 à 2000.10^6 eV, et rares sont les particules d'impulsion très inférieure à cette valeur. Or, pour le mésoton de masse 240, $M_0c^2 \simeq 120.10^6$ eV; P est donc en moyenne de l'ordre de 10 et l'on ne peut obtenir au mieux qu'un encadrement extrêmement lâche de la masse. En revanche la particule de masse 1000 a un $M_0c^2 \simeq 500.10^6$ eV; on voit donc que la plupart des collisions observées sur des rayons de masse élevée donneront des mesures convenables, voire précises, alors que les collisions observées sur des mésotons donneront en général de médiocres encadrements de la masse, et extrêmement rarement une mesure. Nos résultats sont en bon accord avec cette remarque.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

RECHERCHES SUR LES PROTONS DE GRANDE ÉNERGIE ET SUR LES MÉSOTONS DANS LA PARTIE PÉNÉTRANTE DU RAYONNEMENT COSMIQUE

Par L. LEPRINCE-RINGUET, M. LHÉRITIER et R. RICHARD-FOY.

Sommaire. — Au cours d'expériences faites avec une grande chambre de Wilson et un champ magnétique sur la partie pénétrante du rayonnement cosmique, on a observé :

1° Un groupe de protons de grande énergie, dont le moment réduit, $P = \frac{pc}{M_0 c^2}$, est compris entre 0,33 et 0,65 (les protons n'étant pas faciles à distinguer pour des moments réduits supérieurs à cette valeur). Ce groupe représente 3 pour 100 du rayonnement pénétrant compris dans le même intervalle d'impulsion.

2° Un certain nombre de trajectoires ionisantes attribuables à des mésotons dont la masse serait de l'ordre de 200 m_0.

3° Cinq trajectoires qui seraient, par la considération de leur courbure dans le champ et de leur ionisation, intermédiaires entre protons et mésotons de masse 200. Aucune précision ne peut être donnée sur la valeur exacte de la masse. Ces observations sont en accord avec une mesure de masse par collision élastique, donnant $M_0 = (990 \pm 12$ pour $100)\, m_0$.

Les résultats que nous exposons dans cet article ont été obtenus en majeure partie à Largentière (1 000 m d'altitude) avec la grande chambre de Wilson de 75 cm, commandée par compteurs, baignant dans un champ magnétique de l'ordre de 3 000 gauss. Au cours de plusieurs saisons de travail 10 000 clichés de trajectoires ont été pris, le rayonnement étant en général filtré par 12 cm de plomb. Ces trajectoires, qui traversent la chambre de part en part en présentant presque toutes l'ionisation minimum, sont en général attribuables à des mésotons de grande énergie du groupe dur. En dehors des expériences de Largentière, nous avons aussi tenu compte dans ce travail de résultats obtenus en 1938 à Bellevue avec une chambre de Wilson de 55 cm et le champ magnétique de l'électro-aimant de l'Académie des Sciences, soit 10 000 ou 13 000 gauss.

En examinant les trajectoires, nous avons constaté que, pour un petit nombre d'entre elles, l'ionisation était nettement supérieure au minimum et nous avons estimé grossièrement sa valeur par la proximité des grains et l'aspect plus ou moins continu du rayon. D'autre part, nous mesurions le rayon de courbure avec une précision en général très bonne, vu la grande longueur de la trajectoire observée.

L'observation de l'ionisation ne conduit pas à une véritable mesure, puisque le rayon est photographié trop peu de temps après son apparition pour que l'on puisse dénombrer les gouttelettes. Il ne s'agit que d'une estimation assez grossière, qui, dans certains cas, se limite d'ailleurs à l'indication d'un minimum d'ionisation ou à celle d'un maximum. Le fait que les trajectoires étaient toutes photographiées dans des conditions parfaitement identiques (nous avions le contrôle de ces conditions par l'observation constante des trajectoires de grande énergie dont l'ionisation est minimum) nous a donné une garantie solide pour l'estimation de l'ionisation : une trajectoire dont l'ionisation est égale à trois fois le minimum se distingue très bien, par la densité et l'espacement des grains, d'une trajectoire dont l'ionisation est voisine du minimum; une apparence presque continue, avec toutefois la subsistance de quelques granulations, correspond à une ionisation de 5 à 6; pour les trajectoires parfaitement continues l'on ne peut en revanche indiquer que le minimum de leur ionisation.

La validité de cette méthode s'est d'ailleurs montrée bonne dans le cas des protons de grande

énergie : nous avons en particulier observé un groupe assez important de trajectoires présentant une ionisation de l'ordre de 2,5 fois le minimum et qui se place bien sur la courbe donnant, pour les protons, l'ionisation en fonction du produit $H\rho$ du rayon de courbure par le champ magnétique. Or il s'est trouvé que *toutes ces trajectoires correspondaient effectivement à des rayons chargés positivement*, venant de haut en bas. Nous n'en avons trouvé aucune correspondant à un rayon chargé négativement. Cette constatation, jointe au fait que les points figuratifs des trajectoires se placent d'une façon remarquable sur la courbe des protons, nous donne une bonne garantie pour nos estimations.

On sait que, moyennant certaines conditions favorables, on peut déterminer la masse au repos d'une particule, si l'on connaît à la fois le rayon de courbure de la trajectoire dans un champ magnétique et l'ionisation produite. Pour faire cette mesure on utilise pratiquement la courbe tirée de la formule de Bloch ou de Bethe (¹), qui donne, pour les diverses masses, l'ionisation en fonction du produit ($H\rho$) du champ magnétique par le rayon de courbure.

Dispositif permettant un calcul rapide de la masse à partir de l'ionisation et du rayon de courbure. — Pour permettre une mesure facile de la masse à partir de l'ionisation et du rayon de courbure, nous avons construit une règle qui indique en même temps l'ordre de grandeur des erreurs commises dans les différentes mesures.

D'après la formule de Bloch, l'ionisation n'est fonction que du moment réduit P de la particule et des caractéristiques de la matière traversée

$$P = \frac{pc}{M_0 c^2},$$

p étant le moment cinétique et M_0 la masse au repos. Nous pouvons donc tracer une courbe qui donne le rapport de l'ionisation à l'ionisation minimum en fonction du moment réduit pour un poids atomique déterminé.

Si on la trace en échelle bilogarithmique, on porte en ordonnée $\log \frac{I}{I_0}$, et en abscisse $\log P$. Par ailleurs,

$$P = \frac{pc}{M_0 c^2} = \frac{pc}{\mu\, m_0 c^2} = \frac{300\, H\rho}{\mu\, m_0 c^2}$$

pour une particule de charge unité, μ étant le rapport $\frac{M_0}{m_0}$ des masses au repos de la particule et de l'électron

$$\log P = \log \frac{300\, H\rho}{m_0 c^2} - \log \mu.$$

(¹) H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Vol. 4, 21 (Springer, Berlin, 1933), p. 523. — F. Bloch, *Ann. d. Physik*, 1933, **16**, p. 258.

Si sur une première échelle nous portons $\log \frac{300\, H\rho}{m_0 c^2}$ (une valeur déterminée étant représentée par exemple par le segment OA); si sur une deuxième échelle, mobile par rapport à la première, nous portons $\log P$ représenté par le segment O′A′, en faisant coïncider les points A et A′ nous obtenons en OO′, $\log \mu$. Il suffit donc de graduer ce segment en valeurs de μ.

L'appareil réalisé contient un cadre fixe et deux parties mobiles : une plaquette portant la courbe d'ionisation en fonction de P, capable de se déplacer parallèlement à l'axe des abscisses, et une réglette se déplaçant selon l'axe des ordonnées.

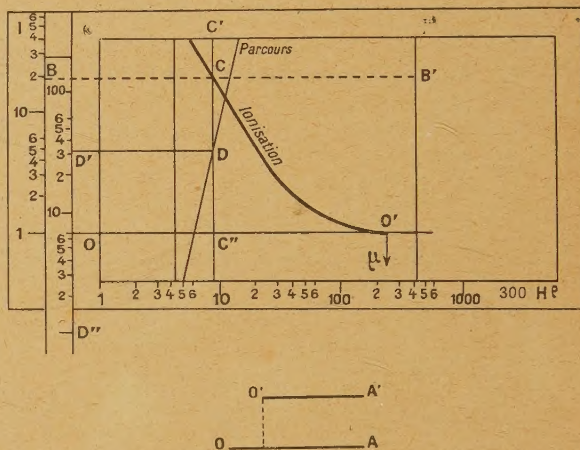


Fig. 1 et 1 *bis*.

Si nous partons d'une ionisation connue, repérée par la position de l'horizontale BB′, cette horizontale coupe la courbe caractéristique de l'ionisation en un point C correspondant à un moment réduit P que l'on obtient par l'abscisse de la verticale C′C″ sur la plaquette mobile.

D'autre part nous connaissons le $300 H\rho$ de la particule que nous mesurons. Il suffit donc d'amener la verticale C′C″ à passer par cette valeur de $300\, H\rho$: nous devons lire, en regard de l'origine de la courbe d'ionisation, la valeur de la masse au repos.

Les incertitudes sur les mesures se matérialisent facilement par un rectangle permettant d'obtenir immédiatement l'incertitude dont est affectée la valeur de la masse.

Si l'on change de matière absorbante, il suffit de changer la plaquette mobile qui porte la courbe d'ionisation.

Détermination graphique du parcours d'une particule. — Ce petit appareil permet aussi d'obtenir le parcours d'une particule dont on connaît l'ionisation et le ($H\rho$) Si l'on utilise la formule expérimentale approchée d'Anderson, on

peut mettre le parcours réduit en fonction du moment réduit sous la forme

$$R = \frac{\sqrt{1840} \times 0{,}517^{\frac{3}{2}}}{3} P^3$$

pour l'air dans les conditions normales de température et de pression, en exprimant R en centimètres. Pour une autre matière il suffit de se rappeler que le parcours réduit est proportionnel à N_z, nombre d'électrons par centimètre cube.

Si l'on établit des échelles bilogarithmiques, on voit que le logarithme de R et celui de P sont liés par une relation linéaire. Donc, lorsque nous connaissons, par l'ionisation d'une particule, la valeur de son moment réduit que nous repérons par la verticale C'C'', il suffit de prendre l'intersection de cette verticale avec la droite représentant le parcours réduit R pour obtenir en D la valeur de ce dernier. Comme R est égal au quotient de r, parcours réel, par μ_0, nous avons

$$\log r = \log R + \log \mu_0.$$

Nous lisons, selon OD', $\log R$. On déplace la réglette de façon que OD' soit égal à $\log \mu$, et lit, sur cette réglette, en $D'D''$, $\log r$.

On a donc, à la fois sur un même graphique, le parcours, l'ionisation, la masse, le $300\,H\rho$ et le moment réduit si on le désire; l'on peut facilement, à partir de deux éléments quelconques, calculer tous les autres. L'influence des erreurs expérimentales apparaît immédiatement.

Résultats.

Observation de protons de grande énergie. — Nous avons tracé sur la figure 2 les courbes de Bethe et de Bloch pour les trois masses suivantes : 250 (mésotons normaux), 1 000, 1 850 (protons). On porte en ordonnées le rapport de l'ionisation à l'ionisation minimum et en abscisses la valeur de $\mathrm{Log}_{10} H\rho$.

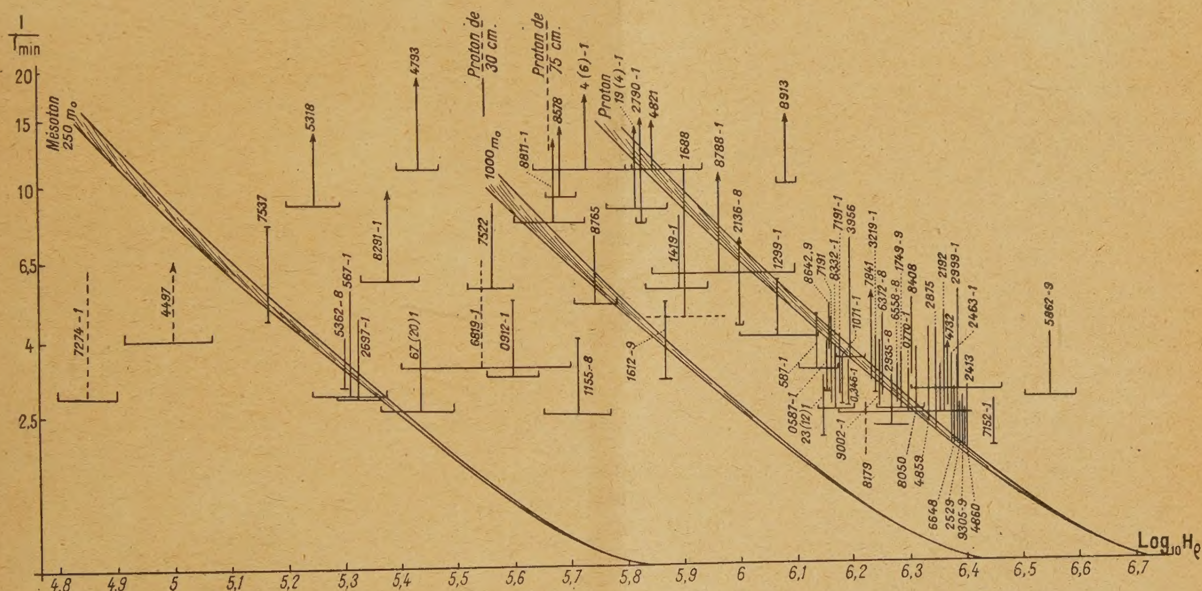


Fig. 2.

Considérons d'abord, pour une trajectoire déterminée, l'indication des incertitudes sur les mesures. Celle concernant la courbure est indiquée par la longueur du trait horizontal placé à la base, celle concernant l'ionisation par le trait vertical. Certains traits verticaux sont terminés par une flèche, cela signifie que l'on ne peut estimer le maximum de l'ionisation, mais que l'on peut seulement donner une indication du minimum.

Considérons d'abord les rayons nombreux qui se trouvent rassemblés dans la partie droite de la figure pour des valeurs de $\mathrm{Log}\,H\rho$ comprises entre 6,1 et 6,4. Les particules correspondent bien à des protons observés dans une région où leur moment réduit $P = \frac{pc}{M_0 c_2}$ est compris entre 0,65 et 0,33. Nous avons trouvé 35 protons de grande énergie sur environ 7000 rayons retenus pour les mesures. Il ne s'agit pas ici de protons lents, en général proches de leur fin de parcours et produisant une ionisation beaucoup plus élevée et que l'on observe fréquemment dans les directions les plus diverses : *les protons dont nous indiquons ici l'existence apparaissent dans les mêmes conditions que les mésotons*

de grande énergie du groupe dur; ils en diffèrent seulement par une ionisation un peu plus élevée. Si nous comparons le nombre de ces protons au nombre de mésotons observés dans la même région du spectre d'impulsion, nous trouvons que leur proportion est de l'ordre de 2,5 à 3 pour 100. Pour les impulsions supérieures à 700 millions d'électron-volts, il n'est plus possible de distinguer un proton d'un mésoton. Si nous supposons arbitrairement par extrapolation, que la proportion des protons dans la totalité du groupe dur est la même que dans la zone où la discrimination est possible, nous obtenons donc une proportion totale de protons de grande énergie de l'ordre de 2,5 à 3 pour 100. Ce résultat, qui est valable au moins pour une partie du spectre, est à rapprocher de ceux obtenus par divers auteurs (1) relativement à l'excès des particules positives dans le rayonnement cosmique.

Par ailleurs, ces résultats indiquent une proportion de protons très supérieure à celle des protons primaires qui, selon la théorie de Heitler, Hamilton et Peng (2), sont capables d'atteindre les basses couches de l'atmosphère.

Une confirmation supplémentaire de notre méthode nous a été donnée par l'examen de deux trajectoires obtenues au niveau de la mer avec une chambre de Wilson contenant un écran de plomb horizontal : l'une d'elles, arrêtée par l'écran est reconnue comme un proton par l'estimation de son ionisation et la mesure de sa courbure; elle possède l'énergie cinétique de 50 MeV ($300\, H\rho = 300$ MeV) qui, effectivement, ne lui permet pas de traverser l'écran de 17 mm de plomb; l'autre, identifiée de même à un proton ($300\, H\rho = 600$ MeV) perd l'énergie cinétique de 75 MeV au passage de l'écran, ce qui correspond bien à l'ionisation estimée.

Quelques auteurs (3) ont observé, indépendamment des constituants des gerbes explosives, des particules lourdes au sein des gerbes cascades. Chaque fois que nous avons pu identifier une telle particule, nous avons trouvé pour elle une nature protonique.

On voit, en effet, sur la figure 2 que, en dehors des groupes de protons de grande énergie, d'autres protons d'énergie plus faible, possédant toutes les orientations et souvent situés au sein de gerbes, ont été observés : ils se situent à droite de la ligne pointillée donnant la courbure des protons de 75 cm, pour les trajectoires traversant toute la chambre, ou de la ligne correspondant aux protons de 30 cm pour les trajectoires ayant une longueur de cet ordre.

On voit que toutes les trajectoires situées à droite de cette valeur limite du proton de 30 cm sont identifiables à des protons, sauf les suivantes : 8913 et 5862-9 qui sont nettement au delà de la courbe du proton et 1612-9 et 0912-1 qui ne peuvent être des protons vu leur trop faible ionisation; nous reviendrons tout à l'heure sur ces particules.

Trajectoires situées au delà de celles des protons. — Deux trajectoires ne paraissent pas pouvoir être assimilées à des trajectoires de protons : elles portent les numéros 5862-9 et 8913. La première a été prise à Bellevue avec un champ de 11 830 gauss; elle traverse un écran constitué de 3 mm de plomb et des parois de deux petits compteurs de ferrochrome. Son ionisation est très nettement supérieure au minimum : un proton de même courbure ne donnerait que 1,4 fois le minimum, ce qui est à coup sûr très inférieur à l'observation.

L'autre cliché correspond à une trajectoire de 75 cm de long, très belle et très bien mesurée, extrêmement ionisante et possédant de nombreux petits rayons δ. Elle ne peut être attribuable à un proton dont l'ionisation serait au plus 6 fois le minimum. Il est possible que cette trajectoire soit celle d'une particule α.

Trajectoires de mésotons. — Si nous examinons la figure 3, qui représente celles des trajectoires de la figure 2 qui ne sont pas identifiables à des protons, nous trouvons 5 trajectoires de faible rayon de courbure attribuables à des mésotons dont le moment réduit est inférieur à l'unité. En particulier le 7537 et le 5362-8 sont mesurés avec une très grande précision et donnent des estimations de masse assez bonnes. On ne doit pas s'étonner de trouver peu de trajectoires attribuables aux mésotons : la très grande majorité des mésotons observés avec notre dispositif expérimental possède en effet des moments réduits très supérieurs à l'unité, pour lesquels aucune estimation ne peut être faite. Comme la masse du mésoton est relativement faible, l'impulsion correspondant à des mésotons de moment réduit $P = 0,5$ est très faible : 50 MeV, et se rencontre rarement sur les clichés. On sait d'autre part que la probabilité de rencontrer un mésoton de peu d'énergie est faible.

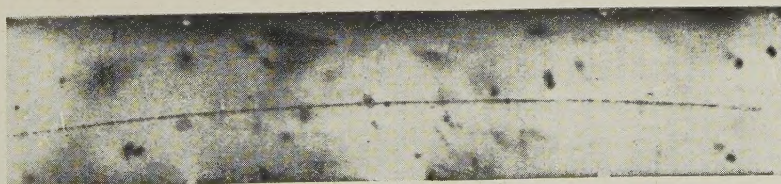
Notons que l'un de ces mésotons a été observé au sein d'une gerbe d'électrons.

Trajectoires attribuables à des particules intermédiaires entre mésotons habituels et protons. — En dehors de ces clichés remarquables un petit nombre d'autres présentent des trajectoires qui ne semblent pouvoir être identifiées ni avec des protons ni avec des mésotons. Sur la figure 3 ces

(1) P. M. S. Blackett et R. B. Brode, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A, **154**, p. 573. — P. M. S. Blackett, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A, **159**, p. 1. — L. Leprince-Ringuet et J. Crussard, *J. de Phys. et Rad.*, **8**, p. 207. — Jones Haydn, *Rev. of Mod. Phys.*, **11**, p. 235 et 314. — L. Leprince-Ringuet, E. Nageotte et M. Lhéritier, *C. R. Acad. Sc., Paris*, 1942, **214**, p. 545.

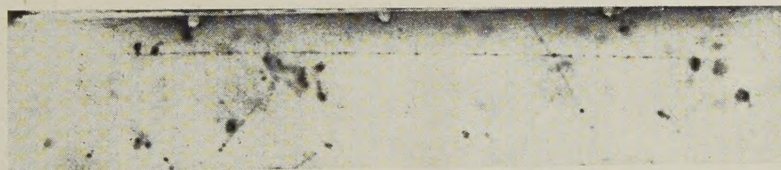
(2) Heitler, Hamilton et Peng, *Phys. Rev.*, 1943, **64**, p. 78.

(3) Auger, Ehrenfest, Maze, Daudin, Robby et Fréon, *Rev. of Mod. Phys.*, **11**, 3-4, p. 289. — J. Daudin, *Thèse*, Paris, 1942.



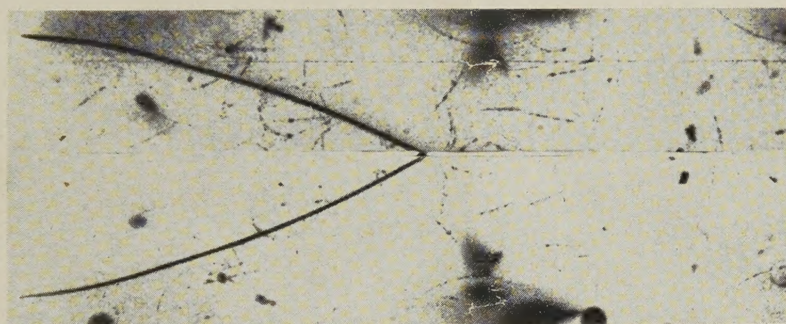
1

Proton de grande énergie ionisant.



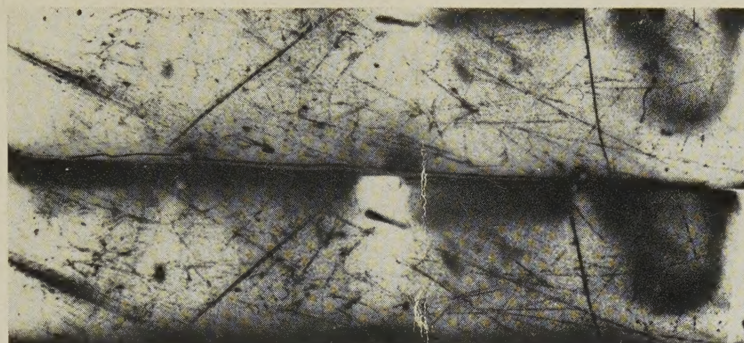
2

Particule au minimum d'ionisation enregistrée immédiatement avant la précédente.



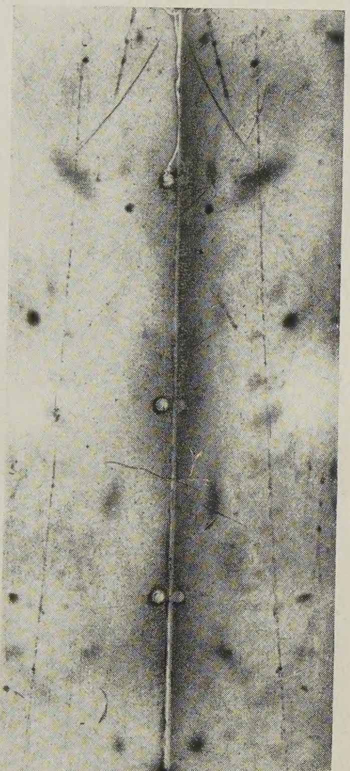
3

Un proton dans une gerbe cascade (la vue de gauche est symétrique de celle de droite).



4

Particules lourdes dans une gerbe cascade (sans champ magnétique).



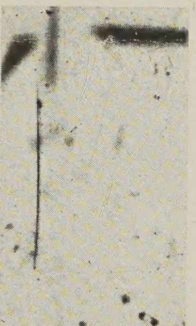
5

Particule de masse intermédiaire
entre le proton
et le mésoton n° 8291.



6

Proton en fin de parcours
avec cassure visible
de la trajectoire.



7

Particule très ionisante
de masse intermédiaire entre le proton
et le mésoton n° 4793.



8

Un mésoton ionisant
et une particule
au minimum
d'ionisation n° 7537.

trajectoires portent les numéros 1612-9, 4793, 8291, 5318.

La première sort d'un écran de plomb de 3 mm, elle est légèrement continue avec toutefois quelques granulations. Son ionisation ne peut dépasser 5 fois le minimum. Or le mésoton 240 de même courbure donne une ionisation voisine du minimum et le proton 8 fois plus.

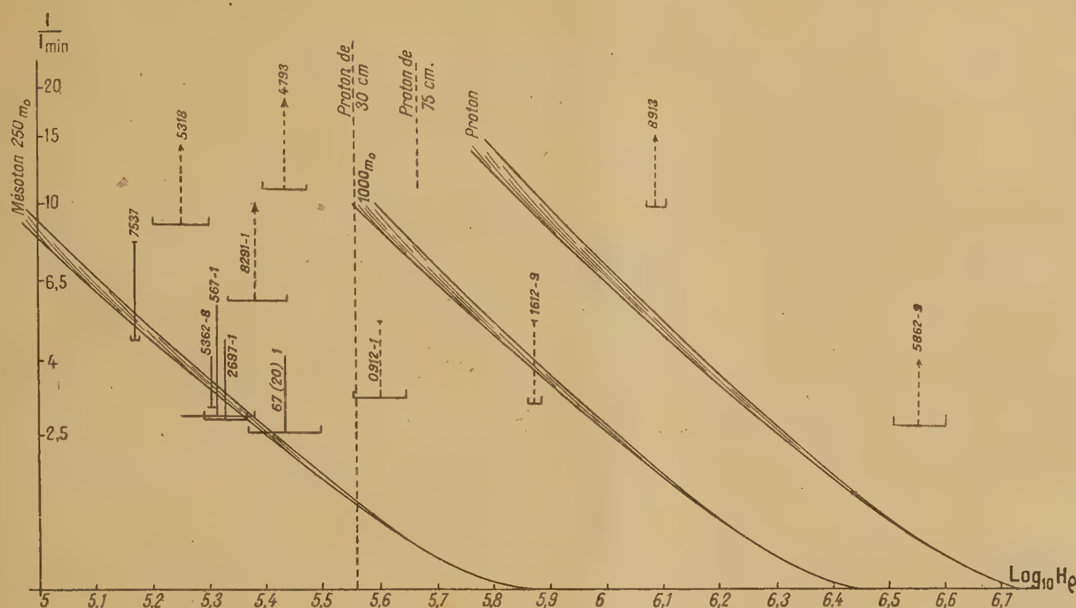


Fig. 3.

La seconde (voir *Pl.*) est très ionisante, parfaitement continue, sans granulation. Elle ne peut être celle d'un proton, son rayon de courbure étant nettement inférieur à celui d'un proton de 23 cm de long, longueur de la trajectoire observée. Elle ne peut être non plus celle d'un mésoton **240** dont l'ionisation ne serait que de 2,5 fois le minimum.

La troisième (voir *Pl.*) est aussi parfaitement continue, et se situe au delà du mésoton **240** dont l'ionisation serait seulement 4 fois le minimum. Le proton est aussi exclu à cause du faible rayon de courbure mesuré (on se trouve nettement au-dessous du rayon de courbure correspondant au proton de 30 cm).

La quatrième se présente dans des conditions analogues : parfaitement continue, elle implique une ionisation supérieure à 4 fois le minimum, qui serait celle du mésoton de même courbure; le proton est exclu pour la même raison que précédemment.

En dehors de ces quatre rayons, le **0912-1** est aussi cohérent avec une particule intermédiaire entre le mésoton et le proton, mais il est moins probant car il est légèrement vieux. Pourtant il a l'avantage d'être situé dans une région de $H\rho$ très favorable, dans laquelle un mésoton 240 donne une ionisation peu supérieure au minimum, et le proton une ionisation de fin de parcours d'au moins 20 fois ce minimum.

L'ensemble de ces quatre trajectoires semble ne pouvoir s'interpréter ni par des mésotons, ni par des protons; une particule intermédiaire entre proton et mésoton expliquerait bien l'aspect de ces trajectoires. Ces résultats sont à rapprocher de celui obtenu par collision publié par deux d'entre nous [4]; une particule dont le

$$H\rho = 1{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ gauss} \times \text{centimètres}$$

éjecte un électron secondaire de $1{,}2 \cdot 10^{6}$ eV; le calcul de la collision, supposée élastique, donne pour le primaire une masse $\mu_0 = 990 \pm 12$ pour 100 (limites extrêmes de l'erreur).

Nous adressons nos remerciements à M. A. Cotton et M. Tsaï, grâce auxquels nous avons pu utiliser un champ magnétique très étendu; nous remercions aussi les directeurs et ingénieurs de la Compagnie Péchiney qui nous ont donné toutes facilités pour travailler dans l'usine de Largentière en utilisant une grande quantité d'énergie. Enfin nous attachons beaucoup de prix au travail toujours consciencieux, opiniâtre et intelligent de nos fidèles aides techniques et collaborateurs, notamment MM. Boulanger, Bonnain, Déré, Reposeur, Perdrau.

[4] Leprince-Ringuet et M. Lhéritier, *C. R. Acad. Sc.*, décembre 1944, **219**, p. 618.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

L'ÉTUDE DES MOLÉCULES PAR LA MÉTHODE DE LA MÉSOMÉRIE. II

Par M. RAYMOND DAUDEL et Mme ALBERTE PULLMAN.

4. **Le choix des formules associées à chaque molécule (Rumer).** — De toutes les formules que l'on pourrait imaginer, par exemple pour le benzène :


Fig. 13.

il est facile de voir que certaines sont inutiles car leurs fonctions d'onde sont des fonctions linéaires des fonctions d'onde d'autres formules. Autrement dit, toutes les formules ne sont pas linéairement indépendantes, et comme nos fonctions d'onde sont toujours des combinaisons linéaires, nous pourrons restreindre le choix des formules à celles qui sont indépendantes.

Rumer a montré que l'on pouvait éliminer toutes les formules possédant des liaisons qui se croisent. Reprenons son raisonnement dans le cas de quatre électrons. Montrons que la fonction d'onde ψ_C attachée à la formule


Fig. 14.

est une combinaison linéaire des fonctions ψ_A et ψ_B attachées aux formules



Fig. 15.

Il suffit, pour cela, d'écrire les différents états de spin compatibles avec toutes ces formules. Le tableau suivant se passe de commentaires.

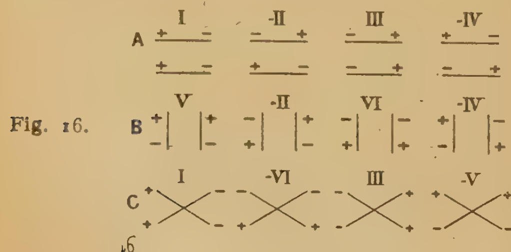


Fig. 16.

On en tire

$$\psi_A = \frac{1}{2}\{\psi_I - \psi_{II} + \psi_{III} - \psi_{IV}\},$$

$$\psi_B = \frac{1}{2}\{\psi_V - \psi_{II} + \psi_{VI} - \psi_{IV}\},$$

$$\psi_C = \frac{1}{2}\{\psi_I - \psi_{VI} + \psi_{III} - \psi_V\}.$$

d'où

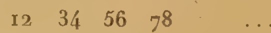
$$\psi_C = \psi_A - \psi_B. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Ainsi dans le cas du benzène, nous ne conserverons que les formules kékuléennes et les formules dewariennes. On dit que les structures ainsi *indépendantes* sont *canoniques* (langage de Pauling).

5. **Classification et nombre de ces formules (Rumer, Wheland, Daudel, Pullman).** — Combien de formules distinctes peut-on associer à une molécule possédant $2n$ électrons π ?

Appelons 1, 2, 3, ... les sommets entre lesquels il est possible d'écrire une liaison π.

Nous obtiendrons tous les types de liaison possibles en présentant, devant un croquis où figureraient n liaisons, toutes les permutations possibles de ces $2n!$ chiffres, deux chiffres étant associés à une liaison. Le schéma



représente ainsi la formule

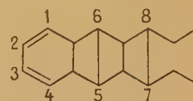


Fig. 17.

Il existe évidemment $(2n)!$ schémas de ce genre.

Mais plusieurs d'entre eux représentant la même formule. Tous ceux qui résultent des permutations sur un schéma donné de ses n couples de chiffres

liés d'une part;


(12 34 56 ... et 12 56 34 ...)

représentent bien la même formule par exemple.

Ainsi, les schémas se groupent par $n!$. schémas analogues. Mais d'autre part, sont aussi équivalents les $2n$ schémas qui s'obtiennent par inversion des chiffres de chaque couple; ainsi :


12 34 56 ... et 21 34 56 ...

sont équivalents.

Au total, il reste $F = \frac{(2n)!}{2^n n!}$ formules distinctes.

Pour $n = 2$, $F = 3$.

On retrouve les trois schémas bien connus :



Fig. 18.

par exemple.

Pour $n = 3$, $F = 15$. On trouve bien, en effet :

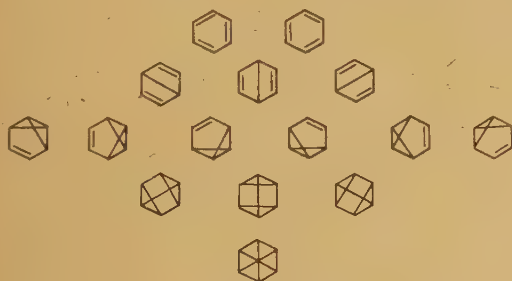


Fig. 19.

Sur ces formules, un certain nombre ne sont pas canoniques. Puisque Rumer a montré que toute formule à liaisons croisées se ramène à une combinaison des formules à liaisons non croisées, on peut ne s'intéresser qu'à ces dernières formules.

On peut voir qu'à chaque formule à liaisons non croisées correspond $\frac{(n+1)!}{2^n}$, formules à liaisons croisées. Le nombre des formules canoniques s'abaisse donc à

$$C = \frac{(2n)!}{\frac{2^n n!(n-1)!}{2^n}} = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}.$$

C'est la formule de Rumer.

Pour $n = 2$, on a bien $C = 2$

Pour $n = 3$, on a bien $C = 5$



Fig. 20.

qui sont les cinq formules que, finalement, nous retiendrons pour le benzène. On trouve de même :

Pour le naphtalène.... 42 formules canoniques

» l'anthracène ..... 429 »

Le nombre des formules, qu'il faut finalement conserver malgré l'énorme simplification de Rumer, croît très vite avec n et il est nécessaire de classer toutes ces formules.

On peut d'abord distinguer deux catégories de liaisons : celles qui joignent des électrons adjacents et qui correspondent à une énergie d'échange notable, et les autres.

Nous qualifierons d'effectives les premières, d'ineffectives les autres. Nous donnerons alors le nom de formule n excitée à toute formule renfermant n liaisons effectives.

Nous appellerons quelquefois kékuléennes les formules inexcitées.

Avec ces définitions :

 est inexcitée ou kékuléenne

 est monoexcitée

 est diexcitée

Fig. 21.

Wheland a montré comment on peut assez simplement calculer, *a priori*, le nombre des formules appartenant à la classe n excitée.

On dispose les électrons π de la molécule sur un cercle en les rangeant dans l'ordre dans lequel on les rencontre sur la chaîne ([1]). On les numérote de 1 à $2n$ et l'on essaie d'associer, à la molécule, un polynôme de la forme

$$k_0 + k_1 Z + k_2 Z^2 + \ldots + k_n Z^n,$$

où k_i est égal au nombre des formules i excitées et où Z est un paramètre quelconque.

Voici comment Wheland raisonne : envisageons les formules possédant la liaison $1 - 2j$. Elle partage la molécule en trois :

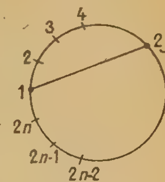


Fig. 22.

1° la partie $2, \ldots, 2j-1$ à laquelle nous attacherons le polynôme C_{j-1};

2° la liaison $1 - 2j$ à laquelle nous attachons C_{1j};

3° la partie $2j+1 - 2n$ à laquelle nous attachons un polynôme noté C_{n-j}.

Le polynôme correspond à l'ensemble des formules possédant la liaison 1, $2j$ s'écrit alors, de toute

(1) Supposée d'abord linéaire.

évidence,

$$C_{1j}\, C_{j-1}\, C_{n-j};$$

par convention, on pose $C_0 = 1$.

De plus, il est clair que, si $j = 1$,

$$C_{1j} = C_{11} = 1$$

et si $j \neq 1$, $C_{1j} = Z$, puisque ce polynôme représente alors 1 liaison ineffective donc une formule monoexcitée.

En faisant varier j, on écrira toutes les formules possibles, et l'on obtiendra le polynôme correspondant aux $2n$ électrons :

$$C_n = \sum_{j=1}^{j=n} C_{1j}\, C_{j-1}\, C_{n-j}.$$

En tenant compte du fait que $C_{11} = 1$ et $C_{1j} = Z$ (pour $j \neq 1$), on obtient

$$C_n = C_{n-1} + \sum_{j=2}^{j=n} Z\, C_{j-1}\, C_{n-j},$$

règle de récurrence qui va donner tous les C_n.

Pour $n = 1$, $C_1 = C_0 = 1$;

» $n = 2$, $C_2 = C_1 + Z = 1 + Z$;

» $n = 3$, $C_3 = 1 + 3Z + Z^2 + \ldots$;

» $n = n$, $C_n = \sum_{j=0}^{n-1} \dfrac{n!\,(n-1)!}{j!\,(j+1)!\,(n-j)!\,(n-j+1)!} Z^j$.

Insistons sur l'exemple de l'hexatriène.

Il lui correspond le polynôme

$$C_3 = 1 + 3Z + Z^2,$$

On a bien en effet :

1 formule inexcitée

3 formules monoexcitées

1 formule diexcitée

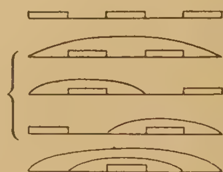


Fig. 23.

En appliquant le même procédé, Wheland obtient le polynôme R_N associé à une chaîne cyclique à $2N$ carbones :

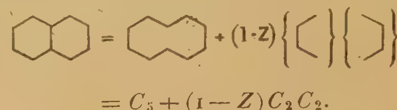
$$R_N = C_N + (1 - Z)\, C_{N-1}.$$

Enfin, il généralise la méthode aux cas de molécules contenant plusieurs cycles accolés, grâce aux deux remarques suivantes :

1° si une formule A contient une ligne de plus qu'une formule B et si cette ligne *y compris ses points extrêmes* divise A en deux parties C et D, on a

$$A = B + (1 - Z)\, C.D,$$

par exemple,



$$= C_5 + (1 - Z)\, C_2 C_2.$$

Fig. 24.

2° le polynôme D_{pq} associé à deux chaînes ouvertes non reliées entre elles à p et q carbones respectivement est donné par la formule

$$D_{p,q} = \sum_{k=0}^{\frac{p+q-|p-q|}{2}} (Z-1)^k\, C_{\frac{p+q}{2}};$$

ainsi :

$$D_{24} = \; = C_3 + (Z-1)\, C_2 + (Z-1)^2\, C_1 = 1 + Z + 3Z^2.$$

On peut ainsi calculer le polynôme associé à n'importe quelle molécule.

Voici quelques-uns des polynômes obtenus par Wheland :

$2 + 3Z$

Benzène.

$3 + 16Z + 19Z^2 + 4Z^3$

Naphtalène.

$4 + 48Z + 150Z^2 + 163Z^3 + 58Z^4 + 62Z^5$

Anthracène.

$5 + 47Z + 148Z^2 + 165Z^3 + 59Z^4 + 5Z^5$

Phénanthrène.

$7 + 112Z + 642Z^2 + 1551Z^3 + 1654Z^4 + 754Z^5 + 135Z^6 + 7Z^7$

Benzanthracène.

$8 + 116Z + 636Z^2 + 1542Z^3 + 1663Z^4 + 760Z^5 + 131Z^6 + 6Z^7$

Benzophénanthrène.

$5 + 110Z + 649Z^2 + 1556Z^3 + 1646Z^4 + 750Z^5 + 138Z^6 + 8Z^7$

Naphtacène.

Poursuivant ce travail du décompte des différentes formules qui interviennent dans la représentation de ces molécules nous avons mis au point une méthode qui permet le calcul, *a priori*, du nombre des formules d'une classe n excitée donnée possèdant une même certaine liaison.

Traitons d'abord le cas des formules kékuléennes.

Prenons le cas d'une chaîne aromatique linéaire droite.

Elle renferme deux types de carbone : les carbones

des pointes que nous appellerons A et les autres que nous nommerons B.

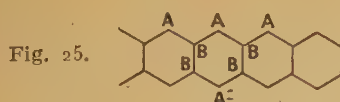


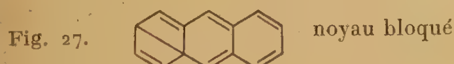
Fig. 25.

Il y a, en conséquence, deux types de liaisons kékuléennes les liaisons BB et les liaisons AB. Remarquons, qu'à un noyau benzénique, correspondent, en général, deux formules dans la représentation d'une molécule donnée :



Fig. 26.

et qu'à une chaîne droite de N noyaux correspondent $N+1$ formules kékuléennes. Nous dirons qu'un noyau est bloqué quand il ne lui correspond qu'une formule.


Fig. 27. noyau bloqué

Avec ces définitions, nous voyons aisément que :

1° une liaison du type AB bloque tous les noyaux du côté B, y compris le noyau porteur de la liaison et, par conséquent, engendre $N-n+1$ formules si n est le numéro compté du côté B du noyau qui porte la liaison;

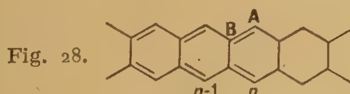


Fig. 28.

2° une liaison du type BB bloque tous les noyaux de la chaîne et par conséquent ne correspond qu'à une seule formule. Ainsi, il y a une seule formule de l'anthracène du type

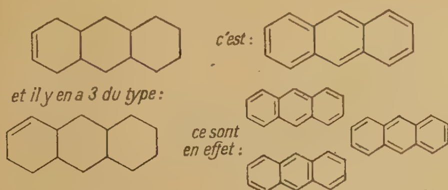


Fig. 29.

Étudions ce mode de raisonnement au cas des chaînes aromatiques linéaires possédant un noyau phénanthrénoïde.

On peut distinguer trois régions dans la molécule.

La partie I, la partie II et le noyau phénanthrénique. Dans le corps de chaque partie I et II qui sont des chaînes droites, le raisonnement précédent s'applique sans modifications dans le cas où la région phénanthrénique porte une liaison en 1 et 2.

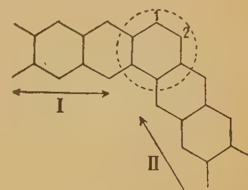
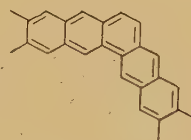


Fig. 30.

A cette disposition particulière correspondent donc

$$P_I \times P_{II} \text{ formules,}$$

si P_I est le nombre des formules correspondant à la partie I et P_{II} le nombre des formules correspondant à la partie II; à l'autre disposition phénanthrénique correspond la formule unique *qui ne comporte que des liaisons* AB.

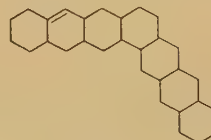

Fig. 31.

Au total, nous aurons donc $1 + P_I . P_{II}$ formules pour une liaison AB et $P_I \, P_{II}$ pour une liaison BB.

Ainsi, il doit exister

$$1 + 2 \times 4 = 9 \text{ formules}$$

du type


Fig. 32.

ce sont, en effet (*fig.* 33).

Il doit exister quatre formules du dernier type de la figure 33.

Ce sont, en effet, les formules 2-3-4-5 ci-dessus.

L'extension du procédé au cas des formules mono-excitées est aisée. Soit d'abord à calculer le nombre des formules possédant une même liaison ineffective.

Remarquons qu'une telle liaison ne peut s'établir

dans le cas des formules monoexcitées qu'entre un carbone pair et un carbone du numéro impair.



Fig. 33.

On voit, de plus, aisément que :

1° Toute liaison ineffective établie entre deux carbones A bloque tous les noyaux qu'elle traverse y compris ceux qui la portent et ceux-là seulement.

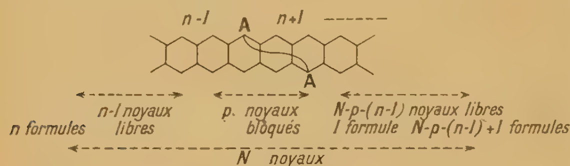


Fig. 34.

Elle engendre donc

$$n \times 1 \times [N - p - (n - 1) + 1] = n[N + 2 - (p + n)],$$

formules monoexcitées (²).

Ainsi, on voit immédiatement que, dans le naphtacène,

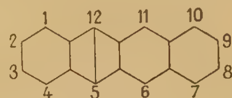


Fig. 35.

$2 \times 3 = 6$ formules monoexcitées renferment la liaison 5-12. On peut aisément, en effet, les trouver. Ce sont :

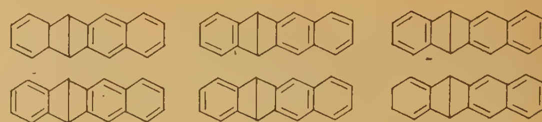


Fig. 36.

2° Toute liaison ineffective établie entre un carbone A et un carbone B bloque tous les noyaux qu'elle traverse, y compris ceux qui la portent et tous les noyaux situés du côté B de la chaîne.

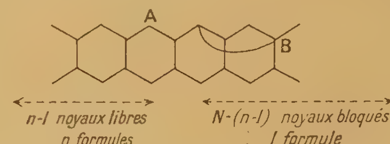


Fig. 37.

Elle engendre donc

$$n \times 1 = n \text{ formules monoexcitées.}$$

3° Enfin, toute liaison ineffective établie entre un carbone B et un autre carbone B bloque tous les noyaux de la chaîne. Elle n'engendre donc qu'une formule.

On peut étendre ce genre de raisonnement à tous les cas. Faisons-le, sans insister plus, dans le cas d'une chaîne possédant un noyau phénanthrénique :

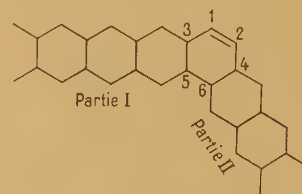


Fig. 38.

Si la liaison est tout entière dans une des parties I ou II, elle engendre $P_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{II}}$ formules possédant la liaison 1-2. Si, de plus, elle laisse $(n - 1)$ noyaux libres dans sa partie lorsqu'elle autorise les liaisons 1-3 et 2-4, elle engendre encore n formules portant ces liaisons.

Avec ces définitions, une liaison ineffective engendre donc, soit $n + P_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{II}}$ formules, soit $P_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{II}}$ formules selon qu'elle autorise ou non les liaisons 13 et 24.

Les liaisons ineffectives qui sont issues des sommets phénanthréniques obéissent aux règles suivantes.

(²) Si N est le nombre total des noyaux de la chaîne, n le numéro du noyau portant l'un des carbones A et p le nombre des noyaux traversés compte tenu des noyaux porteurs de la liaison ineffective.

Celles issues de 1 bloquent toute la partie II et e comportent normalement dans la partie I.

Celles issues de 2 bloquent I et se comportent ormalement dans II. Les autres liaisons de ce type e comportent normalement.

Enfin, les liaisons qui vont d'une partie à l'autre e comportent comme si la chaîne était linéaire à ondition de considérer le noyau phénanthrénique omme traversé par ces liaisons.

Le calcul du nombre de formules monoexcitées enfermant une liaison kékuléenne donnée se fera isément quand on a bien à l'esprit les règles précé-entes.

Et le cas des formules n excitées se traitera isément en remarquant que :

ou une formule n excitée peut se décomposer en ormules monoexcitées (avec certaines précautions) 'est le cas de



Fig. 39.

u alors il existe une formule apte à cette décom-osition qui possède autant de variétés que la ormule étudiée et l'on se ramènera ainsi au cas récédent.

C'est ainsi qu'il y a autant de formules du type



Fig. 40.
écomposable en formules monoexcitées purement aromatique.

ue de formules du type



Fig. 41.
indécomposable en formules monoexcitées purement aromatiques.

Et les procédés de ce genre imaginés dans chaque as particulier permettront toujours d'effectuer rapi-ement et simplement le calcul du nombre des for-ules n excitées possédant une même liaison onnée.

Il est parfois plus pratique d'utiliser un pro-édé de calcul plus général qui est une appli-ation directe de la méthode de Wheland.

On a vu précédemment que le polynôme correspondant à une formule possédant une liaison 1-2 j était égal au produit des polynômes représentant, respectivement, les deux fractions de la molécule subsistant après exclusion de la liaison 1-2 j, ceci à un facteur 1 ou Z près suivant que la liaison 1-2 j était effective ou ineffective.

Par exemple,

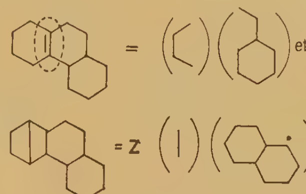


Fig. 42.

Les différentes fractions sont aisément calculables par la méthode de Wheland; les mêmes se retrouvent d'ailleurs souvent au cours des calculs. Le nombre de formules possédant la liaison 1-2 j est donc, pour chaque degré p d'excitation, le coefficient de Z^p dans le polynôme résultant. Comme nous le verrons plus loin, il n'est généralement pas nécessaire de calculer tous les coefficients, mais seulement ceux correspondant aux formules de certains groupes d'excitation : soit alors, par exemple, $a_0a_1a_2$, $b_0b_1b_2$ les trois premiers coefficients des polynômes respectifs de chaque fraction.

Pour une liaison effective, les nombres cherchés pour les formules inexcitées, mono-diexcitées sont respectivement

$$a_0 b_0,$$
$$a_0 b_1 + a_1 b_0,$$
$$a_0 b_2 + a_2 b_0 + a_1 b_1,$$

symbolisé par le schéma

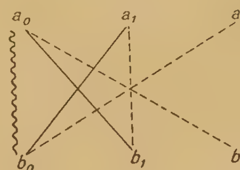


Fig. 43.

Dans le cas d'une liaison ineffective, les nombres cherchés pour les formules mono et diexcitées sont respectivement, avec les mêmes notations,

$$a_0 b_0,$$
$$a_0 b_1 + a_1 b_0,$$

ce qui peut être schématisé par la figure 44.

On peut, de cette façon, calculer le nombre de coefficients nécessaires pour tous les degrés d'exci-

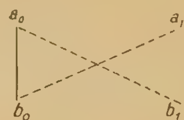


Fig. 44.

tation désirés. Nous donnons ci-après l'exemple du phénanthrène, pour lequel on s'arrête aux formules diexcitées; on a

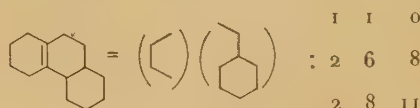


Fig. 45.

2, 8 et 11 sont respectivement les nombres de formules inexcitées, mono et diexcitées possédant la liaison donnée.

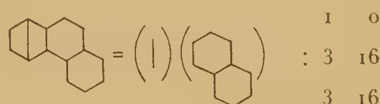


Fig. 46.

3 et 16 sont respectivement les nombres de formules mono et diexcitées possédant la liaison donnée.

6. **Application au benzène. Calcul de l'énergie de résonance et des importances relatives des différentes formules (Pauling et Wheland).** — Nous avons déjà calculé les éléments matriciels relatifs au benzène. En posant

$$X = Q - W_i$$

et en faisant $\alpha = 1$, l'équation séculaire s'écrit

$$\begin{vmatrix} X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & X & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & X & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & X \end{vmatrix} = 0.$$

Soustrayons la 4ᵉ ligne de la 5ᵉ et la 3ᵉ de la 4ᵉ.

Le déterminant s'écrira

$$\begin{vmatrix} X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{2}X+\frac{3}{2} & X & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{1}{4}X+\frac{3}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{3}{4}X+\frac{3}{2} & \frac{3}{4}X-\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{4}X-\frac{3}{2} & \frac{3}{4}X-\frac{3}{2} \end{vmatrix} = 0,$$

d'où l'on tire

$$+\frac{9}{4}X\left(\frac{3}{4}X-\frac{3}{2}\right)^2\left[\frac{1}{8}X^2-\frac{1}{4}X-\frac{3}{2}\right] = 0,$$

où

$$X(X-2)^2(X^2-2X-12) = 0.$$

Les racines de ces équations sont donc

$$X = 0, \qquad X = 2 \quad \text{(racine double)}$$

et

$$X = 1 \pm \sqrt{13}.$$

Si l'on rétablit α, on a

$$X = 0, \quad X = 2\alpha \quad \text{et} \quad X = (1 \pm \sqrt{13})\alpha,$$

d'où

$$\begin{aligned} W_0 &= Q + (\sqrt{13} - 1)\alpha = Q + 2{,}60\alpha, \\ W_1 &= Q \qquad\qquad\quad\; = Q, \\ W_2 &= Q - 2\alpha \qquad\quad\;\; = Q - 2\alpha, \\ W_3 &= Q - (\sqrt{13} + 1)\alpha = Q - 4{,}6\alpha. \end{aligned}$$

Tel est l'ordre croissant des niveaux énergétiques du benzène, car il ne faut pas oublier que α est une intégrale d'échange attractive, donc négative.

On voit que, sur son niveau fondamental W_0, le benzène possède une énergie plus faible que celle qu'il aurait s'il était représenté par l'une quelconque de ses formules. A la forme kékuléenne (A ou B), correspond, en effet, l'énergie

$$W_A = W_B = AHA = BHB = Q + 1{,}5\alpha$$

A la formule dewarienne (C, D ou E) correspond l'énergie

$$W_C = W_D = W_E = CHC = DHD = EHE = Q.$$

Spectre du benzène. Énergie des formules.

$W_3 = Q - 4{,}6\alpha$

$W_2 = Q - 2\alpha$

$W_1 = Q$ $\qquad$ $W_C = W_D = W_E = Q$ (formules dewariennes)

$W_A = W_B = Q + 1{,}5\alpha$ (formules kékuléennes)

$W_A - W_0 = 1{,}1\alpha$ (énergie de résonance) $\qquad$ $W_0 = Q + 2{,}6\alpha$

On a appelé *énergie de résonance* la différence qui existe entre l'énergie du niveau fondamental du benzène et l'énergie attachée à la formule de plus petite énergie.

On voit qu'ici cette énergie de résonance vaut

$$W_A - W_0 = 1,1\,\alpha.$$

En résumé, le benzène se trouve ainsi être *plus stable* qu'aucune formule ne le laissait prévoir. C'est là l'explication d'un des traits du *caractère aromatique*, car, comme nous le verrons, cette propriété s'étend à toutes les molécules aromatiques.

Cette énergie de résonance a pu être expérimentalement mesurée. Elle a été trouvée égale à 1,7 eV. On en déduit que l'intégrale d'échange α est de l'ordre de 1,5 eV. C'est un ordre de grandeur à retenir.

Il nous reste maintenant, pour être complet, à évaluer les importances relatives des différentes formules dans la représentation de chaque état énergétique du benzène.

Il nous suffirait, pour cela, de reporter chaque valeur possible de W dans le système des cinq équations homogènes et de le résoudre pour chacune de ces valeurs.

La forme particulière de ce système dans le cas du benzène permet l'emploi d'un procédé plus élégant.

Écrivons ces équations en rappelant que

$$X_i = Q - W_i,$$

on a

$$0 = S_{i1}\left(X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i2}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i3}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i4}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i5}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right), \quad (1)$$

$$0 = S_{i1}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i2}\left(X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i3}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i4}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i5}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right), \quad (2)$$

$$0 = S_{i1}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i2}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i3}\,X_i + S_{i4}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i5}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right), \quad (3)$$

$$0 = S_{i1}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i2}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i3}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i4}\,X_i + S_{i5}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right), \quad (4)$$

$$0 = S_{i2}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i2}\left(\frac{1}{2}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i3}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i4}\left(\frac{1}{4}X_i + \frac{3}{2}\right) + S_{i5}\,X_i, \quad (5)$$

Retranchons (2) de (1), il vient

$$0 = S_{i1}\left(\frac{3}{4}X_i\right) + S_{i2}\left(-\frac{3}{4}X_i\right), \qquad \text{soit } S_{i1} = S_{i2}.$$

Retranchons (4) de (3), puis (5) de (4), il vient

$$0 = S_{i3}\left(\frac{3}{4}X_i - \frac{3}{2}\right) + S_{i4}\left(-\frac{3}{4}X_i + \frac{3}{2}\right),$$

soit $S_{i3} = S_{i4}$, sauf pour $X_i = 2$;

$$0 = S_{i4}\left(\frac{3}{4}X_i - \frac{3}{2}\right) + S_{i5}\left(-\frac{3}{4}X_i + \frac{3}{2}\right),$$

soit $S_{i4} = S_{i5}$, sauf pour $X_i = 2$.

Si nous tenons compte de ces conditions, nous voyons que, sauf peut-être pour $X_i = 2$, les deux premières équations se réduisent à l'unique

$$\left.\begin{aligned} 0 &= S_{i1}\left(\frac{5}{4}X_i + 3\right) + S_{i3}\left(\frac{3}{2}X_i + \frac{9}{2}\right) \\ &\text{ou} \\ \frac{S_{i3}}{S_{i1}} &= -\frac{\frac{5}{4}X_i + 3}{\frac{3}{2}X_i + \frac{9}{2}} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

et les trois autres à

$$0 = S_{i1}(X_i + 3) + S_{i3}\left(\frac{3}{2}X_i + 3\right) \quad \text{ou} \quad \frac{S_{i3}}{S_{i1}} = -\frac{X_i + 3}{\frac{3}{2}X_i + 3}. \quad (7)$$

Il est très normal de trouver

$$S_{i1} = S_{i2} \qquad \text{et} \qquad S_{i3} = S_{i4} = S_{i5}.$$

puisque les formules A et B d'une part, et B, C, D d'autre part, sont analogues.

On voit que les formules (6) et (7) entraînent

$$\left(\frac{5}{4}X_i + 3\right)\left(\frac{3}{2}X_i + 3\right) = \left(\frac{3}{2}X_i + \frac{9}{2}\right)(X_i + 3),$$

c'est-à-dire précisément

$$X_i^2 - 2X_i - 12 = 0,$$

équations, que nous connaissons bien et dont les solutions sont

$$X_i = +1 \pm \sqrt{13}.$$

Le cas $X_i = 2$ étant mis à part, ces deux solutions pour X_i sont donc seules acceptables et, par conséquent, la valeur $X_i = 0$ racine de l'équation séculaire ne convient pas, car elle ne rend pas possible la résolution du système.

Pour $X_0 = +1 - \sqrt{13}$, on a

$$\frac{S_{03}}{S_{01}} = 0,43;$$

Pour $X_3 = +1 + \sqrt{13}$, on a

$$\frac{S_{33}}{S_{31}} = -0,76.$$

N'oublions pas la condition de normalisation

$$2 S_{i1}^2 + 3 S_{i3}^2 = 1,$$

qui donne :

1° $S_{01} = \sqrt{0,4}$, $S_{03} = \sqrt{0,066}$;

2° $S_{03} = \sqrt{0,27}$, $S_{33} = \sqrt{0,15}$.

Voyons maintenant le cas où $X_i = 2$.

L'équation (1) devient

$$0 = \left(\frac{9}{2} S_{21} + \frac{5}{2}\right)(S_{23} + S_{34} + S_{25}).$$

L'équation (3) devient

$$0 = (5 S_{21} + 2)(S_{23} + S_{24} + S_{25}).$$

Elles sont incompatibles. La solution $X_2 = 2$ ne convient donc pas. Nous ne devrons donc retenir, comme énergie convenable pour la molécule étudiée, que les deux valeurs

$$X_0 = +1 - \sqrt{13} = -2,605, \qquad W_0 = +2,605\alpha,$$

et

$$X_0 = +1 + \sqrt{13} = 4,605, \qquad W_3 = -4,605\alpha,$$

A l'énergie W_0 correspond la fonction d'onde

$$\psi_0 = \sqrt{0,4}(\psi_A + \psi_B) + \sqrt{0,066}(\psi_C + \psi_D + \psi_E).$$

L'importance des formules kékuléennes $2 S_{01}^2$ est alors 80 pour 100 et celle des dewariennes 20 pour 100.

A l'énergie W_3 correspond la fonction d'onde

$$\psi_3 = \sqrt{0,27}(\psi_A + \psi_B) + \sqrt{0,15}(\psi_C + \psi_D + \psi_E).$$

L'importance des kékuléennes n'est plus que de 55 pour 100 environ, alors que celle des dewariennes atteint 45 pour 100.

Nous verrons que c'est un fait assez général.

L'importance des formules « dites excitées » est plus grande dans la représentation des états excités des molécules que dans celle de leur état fondamental.

7. Résultats généraux concernant l'énergie de résonance et les importances relatives des formules (Pauling, Sherman, Swartholm, Jonnson). — La méthode précitée a été appliquée avec précision au naphtalène par Sherman, puis à l'anthracène et au phénanthrène par Jonnson, qui n'a tenu compte que des formules kékuléennes et monoexcitées; enfin, dans les mêmes conditions, au benzanthracène par Swartholm.

Voici les énergies fondamentales W_0 et les énergies de résonance R obtenues :

	W_0.	R.
Benzène	$Q + 2,6\alpha$	$1,1\alpha$
Naphtalène	$Q + 4\alpha$	2α
Anthracène	$Q + 5,32\alpha$	$2,82\alpha$
Phénanthrène	$Q + 5,42\alpha$	$2,92\alpha$
Benzanthracène	$Q + 6,64\alpha$	$3,64\alpha$

On voit que, comme Pauling l'avait pressenti, l'énergie de résonance est sensiblement proportionnelle au nombre des noyaux aromatiques que renferme la molécule.

L'importance des différentes catégories de formules dans la représentation de l'état fondamental de ces molécules apparaît dans le tableau suivant :

	Formules			
	kékuléennes (ou inexcitées) (pour 100).	déwariennes (ou monoexcitées) (pour 100).	plus excitées (pour 100).	
Benzène	80	20	0	Pauling
Naphtalène	66	31	3	Sherman [3]
Anthracène	48	52	non	Jonnson
Phénanthrène	47	53	calculé	Jonnson
Benzanthracène	20	80	(négligé)	Swartholm

On sent, d'après ce tableau, qu'au fur et à mesure que le nombre des noyaux aromatiques croît dans une molécule, les formules très excitées prennent sûrement plus d'importance. Et c'est précisément à ce moment que les auteurs les négligent.

Nous verrons bientôt comment nous proposons d'obvier à cette insuffisance.

8. Résumé. — En résumé, nous avons pu observer qu'une molécule possédant un ensemble d'électrons π possédait sur son niveau fondamental une énergie plus faible que la plus basse des énergies correspondant aux formules qui la représentent.

Elle est donc plus stable qu'on pourrait le supposer a priori. — Dans le cas des chaînes aromatiques, la différence énergétique mise en jeu, appelée énergie de résonance, croît à peu près comme le nombre des noyaux aromatiques que la molécule contient. La molécule est ainsi stabilisée proportionnellement à sa taille. *On trouve, dans cette énergie de résonance, l'explication de la stabilisation qui est l'un des traits du caractère aromatique.*

L'importance des formules monoexcitées dans la représentation des molécules dans leur état fondamental est assez faible pour les petites molécules,

(3) En admettant que toutes les formules d'un même degré d'excitation ont le même poids.

mais devient appréciable pour les grosses. Celle des formules très excitées semble croître en même temps. Nous confirmerons plus tard ce point.

Enfin, nous avons vu, dans le cas du benzène, que l'importance des formules excitées était plus grande dans la représentation des états excités que dans la représentation de l'état fondamental. Ce fait qui semble normal, doit sans doute pouvoir se généraliser. Nous étudierons bientôt cette importante question.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

SUR UNE THÉORIE DE LA VISCOSITÉ DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES LIÉE A LEUR STRUCTURE. I.

Par Maurice JOLY.
Institut Pasteur, Service de Chimie physique.

Sommaire. — Après avoir rappelé la théorie de Eyring qui permet de déterminer la viscosité à partir de l'énergie d'activation nécessaire pour faire passer une molécule d'une position d'équilibre à une position voisine, on montre comment on peut calculer l'énergie d'activation uniquement à l'aide des forces de Van der Walls, à condition de faire un petit nombre d'hypothèses simples sur la structure des couches monomoléculaires fluides et sur les divers états d'équilibre des molécules qui les constituent, hypothèses grâce auxquelles on peut rendre compte de la forme particulière des courbes expérimentales. L'énergie d'interaction entre les divers groupes fonctionnels des molécules voisines est évaluée à partir des données de la calorimétrie. On met en évidence le rôle des molécules d'eau du support et l'on arrive ainsi à expliquer la croissance de la viscosité des couches liquides et des couches gazeuses avec l'aire moléculaire. A titre d'exemple, on traite le cas des films d'acide palmitique, d'acide oléique et de tricaproïne, ce qui donne des indications sur l'arrangement des chaînes carbonées.

Introduction. — Dans de précédentes publications [1, 2, 3, 4], j'ai montré l'existence d'une viscosité propre des couches monomoléculaires fluides, mis en évidence les lois générales de ce phénomène et décrit un viscosimètre à écoulement ainsi qu'un viscosimètre à oscillation permettant de mesurer le coefficient de viscosité correspondant. Dans le présent travail, je me propose de donner une interprétation de la viscosité superficielle, inspirée de la théorie de Eyring et Moore [5], application au cas des films monomoléculaires de la théorie de la viscosité des liquides de Eyring et Ewell [6], et de déduire de ces considérations des indications sur la structure des films ainsi que sur la forme et la disposition des chaînes dans les molécules constitutives des couches étudiées.

J'ai l'intention de montrer que l'on peut calculer à partir des forces de Van der Waals les énergies d'activation introduites par Eyring, à condition de faire un petit nombre d'hypothèses simples sur l'arrangement des molécules au sein de la couche et sur leurs domaines de stabilité, ainsi que sur le comportement des molécules d'eau immédiatement en contact avec la couche monomoléculaire. Nous verrons qu'il est possible de retrouver toutes les particularités des courbes expérimentales de viscosité, et en particulier, d'expliquer la croissance de la viscosité avec la dilution de la couche dans le cas des couches liquides et des couches gazeuses.

Rappel de la théorie de Eyring. — Comme pour entretenir un mouvement dans un liquide visqueux il faut lui fournir de l'énergie, il est admis que les molécules qui se déplacent sont à un niveau d'énergie E supérieur à celui des molécules immobiles (compte tenu évidemment de l'énergie cinétique).

Le nombre de molécules dans l'état d'énergie E est, d'après la formule de Boltzmann, proportionnel à $e^{-\frac{E}{kT}}$, et comme on admet communément que la fluidité φ d'un liquide est proportionnelle au nombre de molécules qui sont dans l'état d'énergie exigé pour leur mouvement, on peut écrire

$$\varphi = \frac{1}{A} e^{-\frac{E}{kT}}$$

(que l'on peut rapprocher de la formule d'Arrhenius exprimant la vitesse d'une réaction chimique). D'où, pour la viscosité, la relation de Guzman [7]

$$\eta = A\, e^{\frac{E}{kT}}$$

qui a été vérifiée par de nombreux expérimentateurs [8, 9, 10].

Eyring et ses collaborateurs ont proposé un calcul de A qui conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience.

Le principe de la théorie de Eyring est le suivant :

Au sein d'un liquide, les molécules ne sont pas disposées n'importe comment; chacune est située dans un trou de potentiel et chaque trou de potentiel correspond à une position d'équilibre possible pour une molécule du liquide. Par suite, un déplacement des molécules les unes par rapport aux autres ne s'effectue pas d'une manière quelconque; toutes les configurations ne sont pas possibles; les molécules ne peuvent que passer d'une position d'équilibre à une autre en sautant d'un trou de potentiel dans un trou de potentiel voisin.

Il en résulte que le mouvement d'une molécule a lieu lorsqu'elle acquiert l'énergie d'activation nécessaire pour franchir la barrière de potentiel qui la sépare de la position d'équilibre voisine; d'où tout le calcul à partir des vitesses de réaction d'activation [5 et 6]. Eyring et Moore sont ainsi conduits, pour la fluidité des liquides, à la relation suivante :

$$\varphi = \frac{kT}{h}\,\frac{\lambda}{f\lambda_1}\left[e^{\frac{-\Delta F_{\ddagger} + \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda}{2} f}{kT}} - e^{\frac{-\Delta F_{\ddagger} - \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda}{2} f}{kT}}\right],$$

où λ est la distance entre deux positions d'équilibre voisines dans la direction d'écoulement, λ_1 la distance entre molécules adjacentes perpendiculairement au plan d'écoulement, λ_2 la distance entre molécules adjacentes dans la direction d'écoulement, λ_3 la distance entre molécules adjacentes dans le plan d'écoulement mais normalement à la direction d'écoulement, f la force extérieure appliquée par centimètre carré, ΔV la vitesse relative de couches adjacentes distantes de λ_1, $\Delta F_{\ddagger}$ l'énergie libre d'activation par molécule pour l'écoulement visqueux. T est la température absolue, h la constante de Planck et k la constante de Boltzmann.

Dans le cas des films monomoléculaires, la formule précédente devient

$$\varphi = \frac{\lambda kT}{\lambda_1 f h}\, e^{-\frac{\Delta F_{\ddagger}}{kT}}\left[e^{\frac{\lambda f \lambda_2}{2kT}} - e^{-\frac{\lambda f \lambda_2}{2kT}}\right]$$

et, pour $\lambda f \lambda_2 \ll kT$,

$$\varphi = \frac{\lambda^2 \lambda_2}{\lambda_1 h}\, e^{-\frac{\Delta F_{\ddagger}}{kT}},$$

d'où finalement, comme on a sensiblement $\lambda_1 = \lambda$

$$\varphi = \frac{a}{h}\, e^{-\frac{\Delta F_{\ddagger}}{kT}},$$

où a est l'aire moléculaire.

S'appuyant sur les résultats expérimentaux de Harkins et de ses collaborateurs [11, 12, 13, 14, 15, 16], Eyring et Moore obtiennent pour l'énergie libre d'activation par molécule $\Delta F_{\ddagger}$, dans le cas de la couche monomoléculaire et dans celui du liquide pur les valeurs suivantes :

	$\Delta F_{\ddagger}$ (cal) pour le film.	$\Delta F_{\ddagger}$ (cal) pour le liquide pur.	$\dfrac{\Delta F_{\ddagger}\text{ film}}{\Delta F_{\ddagger}\text{ liquide}}$
Acide myristique	10360	5770 à 70°	1,80
» palmitique	10900	5920 »	1,84
» stéarique	11030	6300 »	1,75
» oléique	10360	6220 à 20°	1,67
Alcool cétylique	15300	5800 à 60°	2,62

Les auteurs expliquent le fait que $\Delta F_{\ddagger}$ film est deux à trois fois plus grand que $\Delta F_{\ddagger}$ liquide en supposant qu'il y a association moléculaire dans le plan, ou solvatation par le support, ou formation d'un sel.

Eyring et Moore, dans le cas de la couche monomoléculaire, calculent l'énergie d'activation $\Delta F_{\ddagger}$ de la façon suivante, à partir des relations de la thermodynamique.

Si ∂s est l'aire nécessaire pour l'écoulement visqueux par molécule, l'énergie libre nécessaire pour provoquer cet espace vide dans la surface est $(p + p_i)\,\partial s$; p est la pression extérieure et p_i la pression interne définie par $\left(\frac{\partial E}{\partial s}\right)_T$,

En posant $N\partial s = \Sigma$, on a par molécule-gramme

$$\Delta F_{\ddagger} = RT \log f + (p + p_i)\Sigma + \Delta F_{s\ddagger},$$

$\Delta F_{\ddagger}$ est l'énergie structurale libre d'activation; f est ici la fonction de répartition pour le degré de liberté de translation dans le liquide normal, fonction de répartition qui, dans l'état activé, serait incluse dans $\frac{kT}{h}$. Pour beaucoup de substances $RT \log f = Ikcal$. Par ailleurs, on a la relation thermodynamique

$$p + p_i = \frac{\alpha}{\beta} T,$$

où α et β sont les coefficents de dilatation et de compressibilité du film liquide. Donc

$$\Delta F_{\ddagger} = RT \log f + \frac{\alpha}{\beta} T\Sigma + \Delta F_{s\ddagger}.$$

Harkins et Boyd [17, 18] ont vérifié pour les acides saturés à chaîne normale que le log de la viscosité est proportionnel à la pression

$$\log \eta = \log \eta_0 + Cp,$$

or l'équation de Eyring et Moore

$$\varphi = \frac{a}{h} e^{-\frac{\Delta F_{\ddagger}}{kT}}$$

peut se mettre sous la forme

$$\log \eta = \log \frac{h}{a} + \frac{\Delta F_{\ddagger}}{kT}$$

et comme $\Delta F_{\ddagger}$ peut s'écrire

$$\Delta F_{\ddagger} = p\Sigma + p_i \Sigma + RT \log f + \Delta F_{s\ddagger},$$

on retrouve bien une relation du type

$$\log \eta = \log \eta_0 + Cp,$$

ce qui apporte une confirmation expérimentale de la théorie de Eyring (1).

Pour garder les notations de mes études précédentes sur la viscosité superficielle, j'écrirai la relation de Eyring et Moore sous la forme

$$\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta \mathcal{F}}{kT}},$$

où μ est le coefficient de viscosité de la couche monomoléculaire, σ l'aire moléculaire et $\Delta \mathcal{F}$ l'énergie libre d'activation par molécule.

Pour pouvoir calculer $\Delta \mathcal{F}$ autrement qu'à partir des données de la thermodynamique et pour pouvoir expliciter complètement ce calcul, il est nécessaire de fournir quelques précisions sur la structure des couches monomoléculaires fluides et sur les forces d'interaction moléculaire en fonction desquelles nous évaluerons l'énergie d'activation.

Structure des couches monomoléculaires fluides. — Nous admettrons que les positions moyennes des molécules du film fluide (compte tenu de l'agitation thermique) correspondent à petite distance à une structure cristalline : équivalent à deux dimensions de la structure des liquides. Nous admettrons également que les molécules de la couche sont disposées en un quasi-réseau hexagonal, c'est-à-dire que les positions moyennes considérées sont, localement, à peu près disposées en un réseau hexagonal centré. Nous pourrons donc, dans le calcul des interactions moléculaires, assimiler en première approximation tout domaine suffisamment petit autour d'un point quelconque de la couche monomoléculaire à une petite portion de cristal à deux dimensions. Par ailleurs, le fait que l'ordre rigoureux n'est défini qu'à petite distance, et encore de façon approchée seulement, autorisera à admettre que la maille élémentaire du quasi-réseau plan considéré n'a pas nécessairement les mêmes dimensions en tout point du film. Nous supposerons également qu'il y a libre rotation des molécules autour des normales à la surface de l'eau en chaque point du réseau [23, 24].

Discontinuité des états d'équilibre moléculaires. — Nous ferons l'hypothèse que les molécules d'une couche monomoléculaire ne peuvent se trouver que dans un nombre fini d'états d'équilibre (correspondant à une suite discontinue d'états énergétiques) et que, par suite, elles ne peuvent occuper que des aires moléculaires discrètes. Nous admettrons que ces aires sont précisément celles qui correspondent aux points de transformation de différents ordres mis en évidence par ailleurs [25 à 31].

Lorsqu'à partir d'un de ces points de transformation, celui de rang i par exemple, pour lequel toutes les molécules de la couche sont dans l'état d'équilibre stable i, c'est-à-dire dans l'état d'énergie E_i et occupant chacune l'aire σ_i, on comprime une couche monomoléculaire, les molécules qui la constituent passent brusquement, par un saut, mais les unes après les autres dans le cas des points de transformation d'ordre supérieur, de l'état i à l'état stable immédiatement voisin j.

L'aire moléculaire observée qui varie de façon continue avec la pression superficielle n'aura par suite qu'une signification statistique correspondant, pour chaque valeur de l'encombrement moléculaire, à un mélange de molécules dans des états stables voisins. L'aire moléculaire moyenne que l'on mesure est donc fonction du rapport des nombres de molécules de chacun des états constituants.

En tout point d'une isotherme, on a

$$\sigma = (1 - x)\sigma_i + x\sigma_j, \quad \text{avec } x = \frac{\sigma - \sigma_i}{\sigma_j - \sigma_i},$$

σ_i et σ_j étant les aires moléculaires aux points de transformation les plus proches de part et d'autre de σ, points qui, comme nous l'avons vu, correspondent aux états d'équilibre stable i et j; x est le rapport du nombre de molécules dans l'état j au nombre total de molécules par centimètre carré de couche.

Remarquons que cette conception statistique de l'aire moléculaire observée n'est pas incompatible avec la structure quasi hexagonale du film. En effet, comme nous ne considérons que des couches fluides, nous avons vu que l'ordre cristallographique n'existe qu'à petite distance. Par ailleurs nous n'aurons à envisager, dans les calculs, que de petits domaines à l'intérieur desquels nous pourrons admettre que nous avons affaire à un quasi-réseau; du fait que la régularité de ce réseau n'est qu'approximative et locale, et que, d'autre part, la différence des distances moléculaires relatives à

(1) Par contre, Trapeznikov [19] trouve, pour l'alcool octadécylique, des courbes $\eta = f(p)$ d'un type beaucoup plus compliqué qui mettent en évidence de nombreux points de discontinuité et il montre que les courbes sont différentes suivant que l'on comprime ou que l'on détend la couche étudiée [20] à [22].

deux états stables voisins est faible par rapport à la valeur moyenne observée de la distance intermoléculaire, on peut concevoir que deux domaines voisins de la couche soient caractérisés, statistiquement, par des aires moléculaires différentes.

De même, l'énergie d'activation qui figure dans la formule d'Eyring sera une valeur moyenne, puisque les molécules activées appartiennent à l'un ou l'autre des états stables considérés. On est donc conduit à écrire

$$\Delta\mathcal{F} = (1 - x)\,\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_j$$

avec la même définition de x que précédemment, ce qui revient à admettre que la proportion de molécules activées est à peu près la même pour les deux états possibles voisins. Il suffira donc, pour calculer l'énergie d'activation $\Delta\mathcal{F}$, de déterminer les valeurs de $\Delta\mathcal{F}_i$ en chacun des points de transformation i correspondant aux divers états stables i, puisque entre ces points l'énergie d'activation est, d'après l'équation précédente, une fonction linéaire de σ.

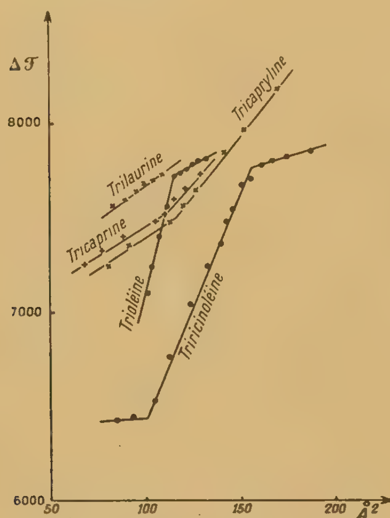


Fig. 1. — Valeurs expérimentales de l'énergie d'activation (proportionnelle à $\log \mu\sigma$).

Par ailleurs, en portant la relation

$$\Delta\mathcal{F} = (1 - x)\,\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_j$$

dans la formule de Eyring transformée

$$\mu = \frac{h}{\sigma}\, e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$$

et en posant

$$\mu_i = \frac{h}{\sigma_i}\, e^{\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}},$$

il vient

$$\mu\sigma = (\mu_i\sigma_i)^{1-x}(\mu_j\sigma_j)^x$$

que l'on peut écrire

$$(\sigma_i - \sigma_j)\log\mu\sigma = (\sigma_j - \sigma)\log\mu_i\sigma_i + (\sigma - \sigma_i)\log\mu_j\sigma_j.$$

Log $\mu\sigma$ est donc fonction linéaire de σ dans chaque intervalle (i, j) et, par suite, les courbes représentatives seront des lignes brisées. La figure 1 montre que l'on a une bonne vérification expérimentale de cette règle (²), ce qui légitime notre hypothèse de la discontinuité des états d'équilibre moléculaire et de la signification statistique de σ et de $\Delta\mathcal{F}$.

En résumé, c'est l'existence de valeurs discrètes pour l'aire occupée par chaque molécule de la couche qui permet d'expliquer la variation linéaire de $\log \mu\sigma$ en fonction de σ entre les points de transformation successifs pour lesquels toutes les molécules de la couche sont dans le même état d'équilibre.

Nature des forces d'interaction moléculaire. — Alors que le coefficient de viscosité des gaz parfaits peut se calculer uniquement à partir de la théorie cinétique, dans le cas des gaz réels comme dans celui des liquides, il est nécessaire de faire intervenir les forces de Van der Waals [32] et les énergies de cohésion [53].

Nous considérerons que la viscosité des couches monomoléculaires n'est due qu'aux forces de Van der Waals, et nous nous proposons de calculer à partir de celles-ci les énergies d'activation introduites par Eyring.

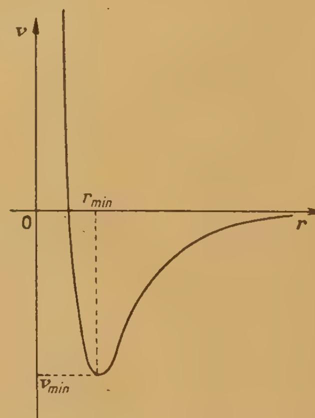


Fig. 2. — Potentiel d'interaction entre deux molécules.

Les forces d'interaction moléculaires comprennent des forces attractives et des forces répulsives dérivant d'un potentiel. Le potentiel d'interaction entre deux molécules, $w(r)$, est représenté par

(²) Les points aberrants sont situés dans des domaines de pression superficielle où, la couche considérée n'étant plus stable (solubilité ou affaissement), la mesure précise de la viscosité n'est plus possible. En ces points, on peut dire seulement que le coefficient de viscosité réel n'est pas inférieur au coefficient mesuré.

une courbe de Lennard-Jones [33 à 37] (*fig.* 2); la profondeur du trou de potentiel dépendant de la température critique et la valeur de r_{min} dépendant des dimensions moléculaires [32].

Lorsqu'on fait varier la température et la pression de la couche monomoléculaire, les distances entre molécules varient (de façon discontinue d'après le paragraphe précédent) et le point représentatif du potentiel d'interaction se déplace (par sauts) sur la partie ascendante de la courbe $w(r)$. (Le minimum correspond sensiblement à l'état solide à basse température.) On peut donc considérer que la viscosité correspond au travail, lors du mouvement, des forces attractives intermoléculaires.

Les potentiels attractifs sont de différents types :

1° Les potentiels d'orientation de Keesom [38 à 42] qui correspondent à l'interaction entre dipôles permanents. Le terme de premier ordre, de la forme $-Cpp'r^{-3}$ (p et p' étant les moments des dipôles) est nul dans le cas de molécules pouvant prendre n'importe quelle orientation, les unes par rapport aux autres; mais dans le cas de molécules orientées par un champ interfacial comme cela se produit pour les couches monomoléculaires, ce terme en r^{-3} n'est pas nul. Il en est de même dans le cas de substances très organisées, comme l'eau par exemple [43], ou lorsqu'un liquide polaire ordinaire est soumis à l'action d'un champ électrique (on remarque dans ce cas un accroissement de la viscosité) [51 et 52]. Le terme de second ordre, qui n'est pas nul en général, est de la forme $-\frac{2}{3kT}\frac{p^2p'^2}{r^6}$. Nous négligerons, en première approximation, l'interaction entre quadripôles à laquelle correspondrait un terme en r^{-5};

2° Les potentiels d'induction de Debye [44, 45, 46] qui correspondent à l'apparition de moments dipolaires induits en presence de moments inducteurs permanents sont de la forme $-\frac{\alpha p'^2+\alpha' p^2}{r^6}$, α et α' étant les polarisabilités. Pour des quadripôles, on aurait un terme en r^{-8} que nous négligerons.

3° Les potentiels de dispersion de London [47 à 50] qui correspondent à l'accord de phase entre les mouvements électroniques à l'intérieur de molécules voisines et qui sont de la forme

$$-\frac{3}{2}\frac{\alpha\alpha'}{r^6}\frac{VV'}{V+V'},$$

V et V' étant les potentiels d'ionisation.

Nous voyons que, dans l'ensemble, nous aurons à considérer des termes en r^{-6} et r^{-3}. Nous écrirons

$$w(r)=v(r)+v'(r),$$

avec

$$v(r)=-Br^{-6} \quad \text{et} \quad v'(r)=-B'r^{-3}.$$

Détermination des potentiels d'interaction moléculaire. — Le calcul direct des divers potentiels précédents est évidemment inextricable dans le cas de molécules compliquées. Aussi ferons-nous un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Nous admettrons l'autonomie des divers groupements fonctionnels des molecules organiques d'une série homologue, c'est-à-dire que chaque groupement fonctionnel se comporte, pour ce qui est des interactions avec les molécules voisines, comme s'il était seul dans la molécule qui le contient. Ceci est légitimé par l'additivité scalaire ou vectorielle de nombreuses propriétés : chaleurs d'adsorption, de vaporisation ou de sublimation, réfraction moléculaire ou moment dipolaire, etc. [54 à 58], additivité qui permet de définir, pour chaque propriété, un incrément caractéristique de chaque type de groupement fonctionnel.

En particulier Dunkel a pu déterminer les chaleurs de cohésion relatives aux différentes fonctions chimiques [59, 60]. Le tableau suivant donne quelques-unes de ces valeurs.

Groupement fonctionnel.	Cohésion moléculaire en cal par mol-g.	Cohésion moléculaire en U. Å G. S. par mol.
$-CH_3$ .... / $=CH_2$	1780	1230
$-CH_2-$ .... / $=CH-$	990	680
$\overset{\vert}{-CH-}$	380	260
$-O-$	1630	1120
$-OH$	7250	5000
$=CO$	4270	2940
$-COOH$	8970	6200
$-COOCH_3$	5600	3860

Nous verrons plus loin que l'on peut calculer le potentiel d'interaction moléculaire à partir des chaleurs de cohésion.

Soit une molécule contenant les groupements fonctionnels C_1, C_2, ..., C_m, ..., en nombre n_1, n_2, ..., n_m, ... L'existence d'incréments constants permet d'écrire pour la chaleur de cohésion $Q=\sum_m n_m Q_m$ et, par suite, de poser pour le potentiel d'interaction $w(r)$ de deux telles molécules

$$w(r)=\sum_m n_m w_m(r),$$

les Σ étant étendus à tous les groupements fonctionnels de la molécule; $w_m(r)$ est l'incrément de potentiel d'interaction relatif au groupement fonctionnel C_m; c'est le potentiel d'interaction « équivalent » entre deux groupements C_m homologues (de même position sur une chaîne carbonée, par exemple) appartenant à des molécules voisines, ce potentiel « équivalent » étant égal à la somme

des potentiels d'interaction réels entre chacun des deux groupements fonctionnels considérés et l'ensemble de tous les groupements fonctionnels des deux molécules auxquelles ils appartiennent. Nous verrons ultérieurement que toutes les interactions entre les molécules d'une couche superficielle peuvent être calculées à partir de ces potentiels fictifs.

Par ailleurs, nous admettrons qu'en première approximation le potentiel fictif d'interaction entre deux groupements polaires est uniquement du type potentiel d'orientation de Keesom, c'est-à-dire un potentiel en r^{-3}, tandis que le potentiel équivalent d'interaction entre groupements apolaires est uniquement en r^{-6} (potentiel de London principalement). En fait un groupement fonctionnel n'est jamais rigoureusement apolaire et il apparaît toujours des forces de dispersion entre deux groupements fonctionnels même très fortement polaires. Mais London a montré [43] que les forces de dispersion sont nettement dominantes, sauf dans le cas de molécules fortement polaires incluses dans une structure qui en empêche la libre orientation : c'est ainsi que pour CO dont le moment dipolaire est $0{,}12.10^{-18}$ force d'induction/force de dispersion $= 8.10^{-4}$ et force polaire/force de dispersion $= 5.10^{-5}$; pour HCl dont le moment est $1{,}03.10^{-18}$ force d'induction/force de dispersion $= 0{,}048$ et force polaire/force de dispersion $= 0{,}18$. Par contre, pour l'eau de moment $1{,}84.10^{-18}$ mais fortement organisée, force d'induction/force de dispersion $= 0{,}20$ et force polaire/force de dispersion $= 4$. Or nous avons indiqué par ailleurs que le champ superficiel oriente les molécules des couches monomoléculaires, ce qui revient à leur imposer une structure; on peut donc admettre, par analogie avec le cas de l'eau, que dans les interactions entre les groupements polaires des couches superficielles ce sont les forces d'orientation dipolaires qui sont dominantes alors que pour les groupements apolaires ce sont les forces de dispersion.

Par suite, dans le cas des groupements apolaires, le potentiel d'interaction fictif sera de la forme

$$w_m(r) = v_m(r) = -B_m r^{-6}$$

et dans le cas des groupements polaires

$$w_m(r) = v'_m(r) = -B'_m r^{-3}.$$

Pour chaque groupement il faut déterminer B_m ou B'_m. Or le calcul *a priori* n'en est pas simple et fait intervenir des grandeurs de valeur numérique mal connue (polarisabilité, potentiel d'ionisation, etc.). Aussi aurons-nous recours à l'artifice suivant :

Si W_m est le potentiel d'interaction équivalent entre un groupement fonctionnel C_m et l'ensemble des groupements fonctionnels homologues des molécules voisines, lorsqu'on éloigne indéfiniment ce groupement fonctionnel, son potentiel varie de W_m à zéro et, du fait de sa suppression, la somme des énergies d'interaction des homologues environnants est diminuée également de W_m. Par suite, les énergies de cohésion entre groupements homologues correspondent à $2W_m$, donc, suivant que les groupements considérés sont apolaires ou polaires, à $2V_m$ ou à $2V'_m$.

On a vu que

$$v_m = -B^m r^{-6} \qquad \text{et} \qquad v'_m = -B'_m r^{-3}.$$

Il faut donc déterminer les B_m et B'_m. Or nous avons vu que les mesures calorimétriques (en particulier, les mesures de chaleur de vaporisation ou de sublimation) donnent une évaluation de l'énergie de cohésion, $2V_{m_0}$ ou $2V'_{m_0}$, des états condensés des composés organiques, c'est-à-dire l'énergie de cohésion relative à l'assemblage compact des molécules des substances à trois dimensions.

La relation entre V_{m_0} et v_m est déterminée par la structure de la substance étudiée.

En effet, affectons un numéro à chaque molécule d'un petit domaine. Le groupement fonctionnel C_m de la molécule zéro est entouré des groupements homologues des molécules 1, 2, ..., l, ..., aux distances r_1, r_2, ..., r_l, ...

On a

$$V_{m_0} = \sum_l v_m(r_l) = -B_m \sum_l \frac{1}{r_l^6}.$$

De même

$$V'_{m_0} = \sum_l v'_m(r_l) = -B'_m \sum_l \frac{1}{r_l^3},$$

les valeurs de r_1, r_2, ..., r_l, ... dépendant de la structure.

Des relations précédentes on déduit

$$B_m = -\frac{V_{m_0}}{\sum_l \frac{1}{r_l^6}} \qquad \text{et} \qquad B'_m = -\frac{V'_{m_0}}{\sum_l \frac{1}{r_l^3}};$$

les seconds termes sont connus, donc aussi B_m et B'_m.

A titre d'exemple, calculons v_{-CH_2}. On sait que les chaînes carbonées se disposent parallèlement entre elles dans l'état solide [61 à 64 et 82 à 87] ainsi que dans l'état liquide, qu'il s'agisse des paraffines [65 à 72], des alcools [73 à 75] ou des acides gras [76 à 81]. Considérons un assemblage compact de chaînes paraffiniques. Autour d'une chaîne, on trouve 6 chaînes à la distance r, 6 à la distance $r\sqrt{3}$, 6 à distance $2r$, 12 à la distance $r\sqrt{7}$, 6 à la distance $3r$, etc. (l'assemblage compact des chaînes correspond à une répartition hexagonale).

On a donc

$$\begin{aligned} V_{-CH_2-}(r) = {} & 6v_{-CH_2-}(r) + 6v_{-CH_2-}(r\sqrt{3}) \\ & + 6v_{-CH_2-}(2r) + 12v_{-CH_2-}(r\sqrt{7}) \\ & + 6v_{-CH_2-}(3r) + \ldots\ldots\ldots\ldots = 6{,}4\,v_{-CH_2-}(r). \end{aligned}$$

En tenant compte des molécules disposées en « bout » de l'assemblage précédent et en prenant 12 carbones comme longueur moyenne des chaînes, il vient

$$V_{-CH_2-}(r) = 6{,}8\, v_{-CH_2-}(r).$$

On sait, par ailleurs, que la distance moyenne entre deux chaînes paraffiniques de longueur quelconque est de l'ordre de 4,5 Å dans les états condensés fluides [65 à 81].

D'où

$$V_{-CH_2-} = 6{,}8\, v_{-CH_2-}(4{,}5) = -6{,}8(4{,}5)^{-6} B_{-CH_2-}.$$

Comme d'après les mesures calorimétriques

$$V_{-CH_2-} = 340 \text{ U.ÅG.S.},$$

il vient

$$B_{-CH_2-} = -4{,}1.10^5 \quad \text{et par suite} \quad v_{-CH_2-} = -4{,}1.10^5 r^{-6}.$$

Pour calculer v_{-CH_3}, on tiendra compte du fait que les groupements CH_3 sont répartis de part et d'autre d'un plan de clivage et qu'ils ne sont pas en regard mais décalés les uns par rapport aux autres [64, 88]. On obtient ainsi

$$v_{-CH_3} = -5{,}61.10^5 r^{-6}.$$

Pour les groupements COOH, en tenant compte de leur association en molécules doubles [89 à 92] ou de leur disposition dans les cristaux d'acides gras, par exemple [93 à 95], on trouve

$$v'_{-COOH} = -2{,}08.10^4 r^{-3}.$$

De même

$$v'_{-OH} = -1{,}68.10^4 r^{-3} \quad \text{et} \quad v'_{-CO} = -9{,}89.10^3 r^{-3}.$$

Dans le cas des triglycérides, on obtient de manière analogue pour v'_{-COOCH_2-} ou $v'_{-COOCH-}$ la valeur $1{,}07.10^4 r^{-3}$, d'où pour le groupement polaire d'une molécule de triglycéride $v'_{trig} = -3{,}21.10^4 r^{-3}$. On peut, en effet, considérer que la valeur moyenne de la résultante de trois moments dipolaires égaux à d et dont l'orientation est quelconque est $d\sqrt{3}$, et comme v' est proportionnel au carré des moments, la valeur moyenne de v'_{trig} est le triple de v'_{-COOCH_2-}.

Nous aurons besoin, par la suite, de l'énergie d'interaction entre molécules d'eau. En tenant compte de la structure tétraédrique (voisine de celle du quartz) de l'eau à température ordinaire (eau II) et en prenant 2,8 Å comme distance des quatre plus proches voisins de chaque molécule d'eau, et 4,2 comme distance des douze suivants [96 à 99], la chaleur de vaporisation de l'eau étant 537 cal, on obtient à 20° $v'H_2O = -4{,}12.10^3 r^{-3}$. Remarquons que cette valeur n'est qu'assez grossièrement approchée, car si London a montré que les forces d'interaction dipolaire étaient prédominantes sur celles de dispersion dans le cas de l'eau, il résulte des travaux de Pauling [120] sur la liaison hydrogène que les trois quarts de la chaleur de sublimation de l'eau correspond à la rupture de ces liaisons.

Calcul de l'énergie d'activation. — L'énergie d'activation $\Delta\mathcal{F}$ qui figure dans la formule transformée de Eyring

$$\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$$

est l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule du film d'une position d'équilibre à une position d'équilibre voisine.

On peut décomposer cette énergie en deux termes : 1° l'énergie qu'il faut fournir à la couche monomoléculaire pour y faire un trou où puisse venir se placer une molécule activée voisine; 2° l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule d'une position d'équilibre à une place libre voisine. Mais au lieu de calculer ces termes à partir des données de la thermodynamique, ainsi que le font Eyring et ses collaborateurs, nous allons les calculer à partir des forces de Van der Waals, ce qui nous permettra de les expliciter complètement et d'obtenir les valeurs de l'énergie d'activation pour les divers états d'équilibre des molécules.

Énergie nécessaire pour faire un trou dans une couche monomoléculaire. — Considérons une couche monomoléculaire dans un état d'équilibre stable, c'est-à-dire en un point de transformation, et dans cette couche un domaine de surface déterminée. Dans l'état initial de ce domaine, toutes les positions possibles pour les molécules sont occupées; dans l'état final, il y a un trou dans le quasi-réseau, une place libre en a par exemple (*fig.* 3).

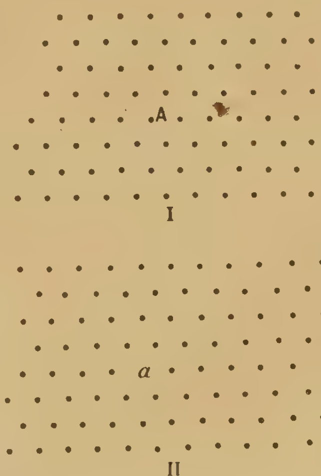


Fig. 3. — Formation d'un trou dans une couche mono-moléculaire.
I, état initial; II, état final.

Le nombre total des molécules sur la portion de surface considérée n'a pas changé lors du passage de l'état initial à l'état final et nous supposerons, en première approximation, que ces molécules sont suffisamment nombreuses pour que la variation correspondante de la distance intermoléculaire moyenne soit plus petite que l'amplitude de l'agitation thermique et négligeable devant la valeur moyenne de la distance entre molécules, et que, par suite, il n'y ait pas lieu de faire intervenir la discontinuité des aires moléculaires possibles que nous avons étudiée dans un paragraphe précédent. Pour la même raison, l'énergie d'interaction entre deux molécules $w(r)$ est la même dans l'état initial et dans l'état final.

Dans l'état initial, l'énergie d'interaction de la molécule A avec les n molécules voisines du réseau (les forces en cause deviennent complètement négligeables au delà de 3 ou 4 distances intermoléculaires) est W. Dans l'état final, considérons le même ensemble de molécules voisines, mais A étant remplacée par l'espace libre a. Dans l'évaluation de l'énergie de chacune des molécules de l'ensemble l'énergie d'interaction avec A fait défaut; la différence d'énergie entre les états initial et final est donc W.

En effet, pour l'ensemble des n molécules considérées, l'énergie totale d'interaction dans l'état initial est $\Sigma_p \Sigma_q w_{pq}$, w_{pq} étant l'énergie d'interaction entre les molécules p et q et les Σ étant étendus de 1 à n. Dans l'état final, cette énergie totale d'interaction est $\Sigma_p \Sigma_q w_{pq} - \Sigma_p w_{pa}$. La différence est donc $\Sigma_p w_{pa}$, soit W.

Énergie nécessaire pour faire passer une molécule d'une position d'équilibre à une place libre voisine. — Cette énergie va également comprendre plusieurs termes : énergie de translation de la molécule, énergie de déformation du réseau et énergie de changement d'état d'équilibre des molécules.

Considérons une portion de réseau plan hexagonal (*fig.* 4) autour de la molécule A; la place B voisine est supposée libre. Pour déterminer le travail de passage de A en B de la molécule, nous allons envisager une translation fictive équivalente le long de AOB.

Énergie de translation d'une molécule. — Les distance de A aux molécules voisines 1, 2, 4, ... (3 correspond à la place vide) sont r_1, r_2, r_4, ... Il suffit d'envisager les molécules d'un des demi-plans limités par la droite AB, du fait de la symétrie par rapport à cette droite. Lors de la translation fictive de la molécule A le long de AB, on a les variations suivantes des distances r_s de A aux molécules qui l'entourent, r étant la distance réticulaire correspondant à l'état d'équilibre des molécules pour lequel on calcule l'énergie d'activation.

r_s.	Valeurs des r_s lorsque la molécule mobile est en A.	O.	B.
r_1	r	$r\sqrt{7}/2$	$r\sqrt{3}$
r_2	r	$r\sqrt{3}/2$	r
r_6	r	$3r/2$	$2r$
r_7	$r\sqrt{3}$	$r\sqrt{19}/2$	$r\sqrt{7}$
r_8	$r\sqrt{3}$	$r\sqrt{13}/2$	$2r$
r_9	$r\sqrt{3}$	$r\sqrt{7}/2$	r
r_{13}	$2r$	$5r/2$	$3r$
r_{14}	$2r$	$r\sqrt{21}/2$	$r\sqrt{7}$
r_{15}	$2r$	$r\sqrt{13}/2$	$r\sqrt{3}$
r_{16}	$2r$	$3r/2$	r
r_{21}	$r\sqrt{7}$	$r\sqrt{39}/2$	$r\sqrt{13}$
r_{22}	$r\sqrt{7}$	$r\sqrt{37}/2$	$2r\sqrt{3}$
r_{23}	$r\sqrt{7}$	$r\sqrt{31}/2$	$3r$
r_{24}	$r\sqrt{7}$	$3r\sqrt{3}/2$	$r\sqrt{7}$
r_{25}	$r\sqrt{7}$	$r\sqrt{21}/2$	$2r$
r_{26}	$r\sqrt{7}$	$r\sqrt{19}/2$	$r\sqrt{3}$
r_{34}	$3r$	$r\sqrt{31}/2$	$r\sqrt{7}$
r_{35}	$3r$	$5r/2$	$2r$
r_{41}	$2r\sqrt{3}$	$r\sqrt{37}/2$	$r\sqrt{7}$
r_{53}	$r\sqrt{13}$	$r\sqrt{39}/2$	$r\sqrt{7}$

Il correspond à ces variations de distance le franchissement de barrières de potentiel ΔW par

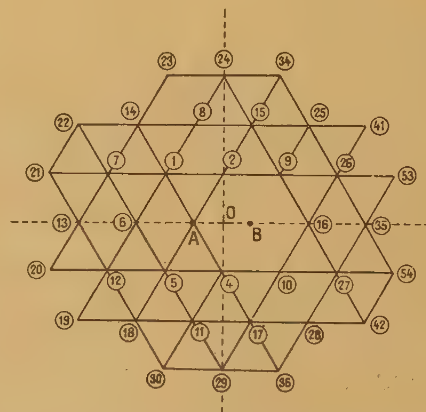


Fig. 4. — Passage d'une molécule d'une position d'équilibre à une place libre voisine.

la molécule A ainsi que par l'ensemble des molécules du petit domaine de réseau qui l'entoure. Il faut donc fournir au système une énergie $2\Delta W$, pour effectuer la translation puisque si une variation de distance intermoléculaire provoque une variation W de l'énergie d'interaction d'une molécule avec ses voisines, il y correspond une variation égale de l'énergie de l'ensemble du réseau environnant,

comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent.

Pour calculer ΔW, remarquons que lorsque la molécule mobile passe de A en B, l'ensemble du

Fig. 5. — Schéma de « l'échange » du couple de molécules 1-9.

système se transforme en son symétrique par rapport à la normale au milieu O de AB. On peut donc envisager les positions de la molécule mobile relati-

Fig. 6. — Barrière de potentiel correspondant à « l'échange » du couple de molécules 1-9.

vement aux couples de molécules 1-9, 6-16, ... Tout se passe comme s'il y avait échange de ces molécules, ainsi que le montre la figure 5 pour le couple de molécules 1-9. Par suite de la symétrie des états initial et final, l'énergie est la même dans ces deux états et la variation au cours du déplacement AB correspond effectivement au franchissement d'une barrière de potentiel, comme on le voit sur la figure 6. (Nous examinerons plus loin le cas des molécules situées sur la médiatrice de AB.) La barrière de potentiel relative à l'échange du couple de molécules $s - s'$, a une hauteur $\Delta v_{ss'}$ égale à

$$v(r_s)_A + v(r_s)_B - 2v(r_s)_O.$$

Les potentiels étant en r^{-6} et r^{-3}, à partir du tableau précédent on obtient pour les différents couples de molécules, r étant la distance réticulaire, les valeurs suivantes :

$$\Delta v_{1,9} = 0,66\, v\,(r), \qquad \Delta v'_{1,9} = 0,32\, v'\,(r),$$
$$\Delta v_{6,16} = 0,84\, v\,(r), \qquad \Delta v'_{6,16} = 0,53\, v'\,(r),$$
$$\Delta v_{13,35} = 0,009\, v(r), \qquad \Delta v'_{13,35} = 0,034\, v'(r),$$
$$\Delta v_{7,26} = 0,022\, v(r), \qquad \Delta v'_{7,26} = 0,053\, v'(r),$$
$$\Delta v_{8,15} = -0,06\, v\,(r), \qquad \Delta v'_{8,15} = -0,024\, v'(r),$$

puisque $v(r_s)_A$, $v(r_s)_B$ et $v(r_s)_O$ sont les valeurs du potentiel d'interaction entre la molécule de numéro s et la molécule mobile lorsque celle-ci est respectivement en A, en B et en O.

Avant d'achever le calcul de ΔW, il nous faut maintenant examiner le cas des molécules situées sur la médiatrice de AB.

Énergie de déformation du réseau. — Le tableau des variations des r_s indique que r_2 décroît de r à $r\sqrt{3}/2$ puis croît de $r\sqrt{3}/2$ à r lors de la translation AB. Or, pour un domaine étendu d'aires moléculaires, $r\sqrt{3}/2$ est inférieur au minimum possible de distance intermoléculaire. Nous avons vu en particulier que ce minimum était 4,44 Å dans le cas des chaînes paraffiniques; or il faut avoir atteint une aire moléculaire de 22,6 Å² pour que r soit égal à $\frac{2.4,44}{\sqrt{3}}$ tandis que l'on sait par ailleurs que sur support acide les couches monomoléculaires d'acides gras à chaîne normale sont fluides dès 19,5 Å² [25, 26]. Par conséquent, il n'est pas possible que la molécule 2 reste à sa place, et il y a nécessairement déformation du réseau lors de la translation AB.

Considérons l'ensemble de la molécule mobile et des molécules 2,8 et 15. Lorsque la molécule mobile se rapproche de O, on peut supposer qu'il y a déformation locale du réseau et que la molécule 2 se rapproche des molécules 8 et 15 de façon que les distances de la molécule mobile à la molécule 2, de la molécule 2 à la molécule 8 et de la molécule 2 à la molécule 15 restent approximativement égales entre elles, ce qui entraîne la perturbation minimum dans la symétrie hexagonale et ce qui donne, lorsque la molécule mobile vient en O, un minimum de r_2 voisin de $0,94r$. Par suite, la barrière de potentiel correspondant au déplacement de la molécule

mobile par rapport à la molécule 2, $\Delta v(r_2)$ a pour valeur

$$v(r) - v(0{,}94\,r) = -\,0{,}45\,v(r);$$

de même

$$\Delta v'(r_2) = -\,0{,}25\,v'(r).$$

Par ailleurs le calcul montre que pour la molécule 24 $\Delta v(r_{24})$ et $\Delta v'(r_{24})$ sont négligeables.

Comme ΔW est égal à la somme des Δv et des $\Delta v'$ relatifs à l'ensemble des n molécules du domaine considéré, en tenant compte de la symétrie par rapport à AB il vient finalement pour l'énergie de translation d'une molécule

$$\Delta W = 2{,}4\,v(r) + 1{,}3\,v'(r).$$

Par ailleurs, lors de la déformation du réseau, le déplacement de la molécule 2 par rapport aux molécules 8 et 15 entraîne pour la molécule 2 une variation d'énergie

$$\frac{1}{2}\Delta\Omega = 2\Delta v(r_2) + 2\Delta v'(r_2)$$

par suite des variations des distances de la molécule 2 aux molécules 8 et 15, distances qui sont égales, nous l'avons vu, à la distance qui sépare la molécule 2 de la molécule mobile le long de AOB, donc à r_2. Par suite, pour l'ensemble du réseau la variation d'énergie sera $2\Delta\Omega$ puisque la molécule 4 est dans le même cas que la molécule 2 et qu'aux variations de l'énergie par déplacement des molécules 2 et 4 correspond une variation égale pour l'ensemble des molécules du réseau qui les entourent.

En résumé, l'énergie à fournir pour faire passer, sans changement d'état d'équilibre, une molécule de A en B est donnée par la relation

$$\theta = 2\Delta W + 2\Delta\Omega \neq v + v'.$$

Énergie de changement d'état d'équilibre. — Nous avons vu dans de précédents paragraphes que les molécules des films superficiels fluides ne pouvaient exister de manière stable que dans des états d'équilibre définis correspondant à des aires moléculaires discrètes et que pour calculer la viscosité des couches monomoléculaires, il suffisait de déterminer les énergies d'activation $\Delta\mathcal{F}_i$ relatives à ces aires particulières.

Par ailleurs, nous venons de voir, en étudiant l'énergie de déplacement d'une molécule au sein d'un petit domaine de couche dans l'état d'équilibre i, que lorsque la molécule mobile passe de sa position initiale A à la position voisine B, la distance de cette molécule à ses voisines 2 et 4 passe par un minimum proche de $0{,}94r$. Or la discontinuité des distances intermoléculaires r_i correspondant aux états stables de la couche impose que lors du mouvement la molécule mobile ne reste pas dans l'état d'équilibre stable i.

En effet, considérons les états d'équilibre voisins $i-1$, i, $i+1$ correspondant aux distances réticulaires r_{i-1}, r_i, r_{i+1}, les r croissant avec les indices. Les forces d'interaction moléculaire variant suivant des puissances négatives des distances réticulaires, il semble raisonnable d'admettre que la stabilité relative des états stables est d'autant plus grande que la distance réticulaire correspondante est plus petite. Par suite, la stabilité relative de l'état $i-1$ sera plus grande que celle de l'état i, elle-même plus grande que celle de l'état $i+1$.

Par ailleurs, s'il y a discontinuité des positions de stabilité, il n'y en a pas moins necessairement, continuité géométrique des positions sur la trajectoire lors du mouvement d'une molécule; par suite ces trajectoires sont nécessairement métastables. Les états stables correspondant à des valeurs déterminées des distances réticulaires r_i, lorsque, par suite d'une contrainte, la distance réticulaire actuelle ne coïncide pas avec un r_i quelconque, la molécule est dans un état d'instabilité relativement à sa position et, par suite, ne peut pas rester en un tel point de sa trajectoire; elle se déplace de façon que la distance réticulaire reprenne une valeur de stabilité. Mais s'il peut exister des positions géométriques instables, nous admettrons par contre qu'il n'existe pas pour les molécules de niveau énergétique métastable. Lorsque la position d'une molécule correspond à une valeur de la distance réticulaire qui n'est pas celle d'un état stable, elle est au niveau énergétique immédiatement voisin le plus stable. C'est-à-dire que pour $r_{i-1} \leq r < r_i$ la molécule est dans l'état énergétique $i-1$. Dès que r devient, d'aussi peu que l'on voudra, inférieur à r_i, la molécule saute de l'état d'énergie i à l'état d'énergie $i-1$. Inversement, la molécule étant initialement dans l'état $i-1$, si r devient supérieur à r_{i-1}, la molécule ne passe à l'état i que lorsque r atteint r_i.

Il résulte de ce qui précède que lorsqu'on part d'un ensemble de molécules dans l'état i au sein duquel une molécule se déplace sous l'effet d'une action extérieure, si la distance de cette molécule à ses voisines devient, par suite d'un état de contrainte lors du mouvement, inférieure à r_i, cette molécule va sauter de l'état i à l'état $i-1$ qui est plus stable, ou plus généralement, elle va sauter de l'état i à l'état $i-k$ si r_{i-k} est la plus grande distance réticulaire stable immédiatement inférieure au minimum atteint par la distance qui varie; cette molécule sera dans l'état $i-k$ alors que la distance sera plus grande que r_{i-k}, la position actuelle de la molécule correspondant à un état de contrainte. Inversement, si à partir de l'état i, une action extérieure amène certaines distances réticulaires à être supérieures à r_i, la molécule restera dans l'état stable i qui est plus stable que l'état $i+1$, bien que sa position corresponde à un état de contrainte, tant que toutes les distances de la

molécule mobile à ses voisines immédiates ne seront pas supérieures à r_{i+1}, moment à partir duquel la molécule sautera de l'état i à l'état $i+1$, et plus généralement de l'état i à l'état $i+k'$ si $r_{i+k'}$ est la plus grande des distances réticulaires stables qui soit inférieure au maximum atteint pendant le déplacement par la plus petite des distances intermoléculaires.

Par ailleurs, les molécules n'ont pas nécessairement la même disposition interne, la même forme, dans les différents états d'équilibre. C'est le cas, par exemple, pour les formes A, B, C des acides gras à trois dimensions [25]. D'une manière générale, il y a vraisemblablement corrélation entre la discontinuité des encombrements moléculaires, celle des niveaux énergétiques et celle de la structure interne des molécules.

Il résulte de cette discontinuité des formes moléculaires correspondant à la discontinuité de leurs états de stabilité que l'énergie d'interaction entre deux molécules voisines $w(r)$ va être fonction non seulement de la distance actuelle entre ces molécules mais de l'état d'équilibre dans lequel elles se trouvent.

Ainsi, lorsque les deux molécules sont dans l'état i, à la distance r_i l'une de l'autre, leur énergie d'interaction est $w=w_i(r_i)$. Mais si r décroît à partir de r_i d'une quantité infiniment petite, w ne va pas varier d'une quantité infiniment petite car les molécules vont sauter de l'état i à l'état $i-k$ et l'énergie d'interaction va sauter de $w_i(r_i)$ à $w_{i-k}(r_i)$, les fonctions w_i et w_{i-k} dépendant de la forme des molécules dans les états i et $i-k$. Pareillement, l'énergie d'interaction entre la molécule mobile et l'ensemble de ses voisines passe brusquement de $W_i(r_i)$ à $W_{i-k}(r_i)$.

Il en résulte en particulier que lorsque considérant un petit domaine de réseau dans l'état i nous avons fait déplacer une molécule de A en B, elle a effectué ce déplacement non dans l'état i mais dans l'état $i-k$ et que, par suite, la valeur calculée pour θ est non pas $\theta_i(r_i)$ mais

$$\theta_{i-k}(r_i)=v_{i-k}(r_i)+v'_{i-k}(r_i).$$

En outre, la molécule mobile et les molécules 2 et 4 ayant sauté, dès le début du mouvement de l'état i à l'état $i-k$ et l'énergie d'interaction avec l'ensemble de leurs voisines étant passée de W_i à W_{i-k} il est nécessaire, à la fin du mouvement, lorsque la molécule a atteint la position B, de ramener ces trois molécules de l'état $i-k$ à l'état i pour que l'état final du système soit le même que l'état initial. Outre θ_{i-k}, pour activer la molécule mobile, il faut donc fournir $6(W_i-W_{i-k})$: trois fois W_i-W_{i-k} pour les trois molécules considérées et la même quantité pour l'ensemble du réseau (on négligera en première approximation les perturbations des molécules plus éloignées telles que 8 et 15).

Finalement, la valeur de l'énergie d'activation est donnée par la relation

$$\Delta\mathcal{F}_i=W_i(r_i)+\theta_{i-k}(r_i)+6[W_i(r_i)-W_{i-k}(r_i)].$$

Calcul de W. — Nous avons vu que $W=V+V'$, V correspondant à l'énergie d'interaction des parties non polaires du film et V' à celle des groupements polaires.

Par ailleurs, nous savons que pour un réseau plan hexagonal, on a les relations suivantes :

$$V=6v(r)+6v(r\sqrt{3})+6v(2r)+12v(r\sqrt{7})+6v(3r)+\ldots,$$
$$V'=6v'(r)+6v'(r\sqrt{3})+6v'(2r)+12v'(r\sqrt{7})+6v'(3r)+\ldots,$$

d'où approximativement $V=6,4v$ et $V'=9v'$ puisque v est en r^{-6} et v' en r^{-3} et que par suite

$$v(\lambda r)=\frac{v(r)}{\lambda^6} \quad \text{et} \quad v'(\lambda r)=\frac{v'(r)}{\lambda^3}.$$

Nous allons calculer successivement l'énergie d'interaction des chaînes, celle des parties polaires de la couche fixées sur la surface de l'eau et celle des molécules du film d'eau immédiatement en contact avec la couche et solidaires du mouvement de celle-ci.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

RÉSEAUX ÉLECTRIQUES ET THÉORIE DES TRANSFORMATIONS

Par Maurice PARODI.

Sommaire. — Étant donné un réseau électrique à n mailles indépendantes, l'auteur détermine le groupe des ensembles à n mailles indépendantes possédant les mêmes fréquences propres et celui des ensembles à n mailles indépendantes présentant la même impédance d'entrée.

1. **Introduction.** — Soit un ensemble électrique à n mailles indépendantes; nous désignerons, comme on a coutume de le faire, par l_{ii}, r_{ii}, s_{ii} la self-inductance totale, la résistance totale et l'élasticité (inverse d'une capacité) totale du circuit de rang i, par l_{ik}, r_{ik}, s_{ik} la self inductance, la résistance et l'élasticité communes aux circuits de rangs i et k (la figure 1 illustre, dans le cas particulier de deux circuits, ces considérations).

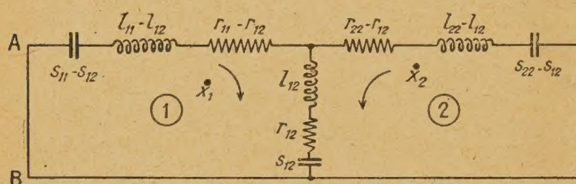


Fig. 1.

En représentant par x_i la quantité d'électricité qui circule dans le circuit de rang i, à un ensemble à n mailles, on peut faire correspondre les trois formes quadratiques

$$\left.\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} l_{ik}\dot{x}_i\dot{x}_k, \\ U &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} s_{ik}x_i x_k, \\ F &= \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} r_{ik}\dot{x}_i\dot{x}_k \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

et les trois matrices associées symétriques (puisque $l_{ik} = l_{ki}$, $r_{ik} = r_{ki}$, $s_{ik} = s_{ki}$) d'ordre n

$$(T) = (l_{ik}), \qquad (U) = (s_{ik}), \qquad (F) = (r_{ik}). \quad (2)$$

L'équation aux fréquences propres du système s'écrit alors

$$|(T)p^2 + (F)p + (U)| = 0, \quad (3)$$

$|(Y)|$ représentant le déterminant correspondant à la matrice (Y).

On peut d'autre part définir l'impédance du réseau mesurée aux bornes de la maille numérotée 1 [1] par la relation

$$Z(p) = \frac{|(T)p^2 + (F)p + (U)|}{|(T)p^2 + (F)p + (U)|_1}, \quad (4)$$

l'indice 1 indiquant que l'on considère le premier mineur du déterminant qui figure au dénominateur.

Nous nous proposons de résoudre les deux problèmes suivants :

1° Déterminer le groupe des ensembles de n circuits couplés possédant les mêmes fréquences propres qu'un ensemble donné formé de n circuits couplés;

2° Déterminer le groupe d'ensembles de n circuits couplés possédant, relativement à la maille 1, la même impédance qu'un ensemble donné de n circuits couplés.

2. **Étude du premier problème.** — *a. Cas général.* — L'ensemble donné est caractérisé par les trois formes quadratiques T, U et F et les matrices associées d'ordre n, (T), (U) et (F).

Faisons sur les quantités d'électricité x_i le changement de variables

$$x_i = \sum_{k=1}^{n} a_{ik}y_k \quad (5)$$

ou

$$(x) = (A)(y),$$

(A) représentant la matrice d'ordre n formée avec les coefficients a_{ik}.

Portons ces valeurs de x_i dans les formes quadratiques (1); nous obtenons de nouvelles formes quadratiques $\mathcal{T}$, $\mathcal{U}$ et $\mathcal{F}$ fonctions des y_k auxquelles correspondent les matrices d'ordre n $(\mathcal{T})$, $(\mathcal{U})$ et $(\mathcal{F})$.

Il est facile de montrer que l'on a [2]

$$\left.\begin{aligned} (\mathcal{T}) &= (A')(T)(A), \\ (\mathcal{U}) &= (A')(U)(A), \\ (\mathcal{F}) &= (A')(F)(A), \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

(A') étant la matrice transposée de (A).

En raison de la symétrie de (T), (F) et (U) les nouvelles matrices (6) sont également symétriques

[1] Ce sont, à titre d'exemple, les bornes A et B de la maille 1 du réseau particulier représenté par la figure 1.

[2] *Voir* par exemple G. Julia, *Introduction mathématique aux théories quantiques*, t. 1, p. 113.

et leurs éléments, fonctions des a_{ik} ainsi que respectivement des l_{ik}, r_{ik} ou s_{ik}, peuvent être regardés comme les valeurs des selfs inductances, des résistances et des élasticités, totales et de couplages, de n circuits couplés constituants un nouvel ensemble.

Le groupe de ces ensembles s'obtiendra en donnant aux coefficients a_{ik} toutes les valeurs possibles.

Montrons maintenant que l'un quelconque de ces ensembles a mêmes fréquences propres que l'ensemble initial.

L'équation aux fréquences propres de l'un des nouveaux ensembles est

$$|(\mathcal{T})p^2+(\mathcal{F})p+(\mathcal{U})|=0, \tag{7}$$

c'est-à-dire

$$|(A')[(T)p^2+(F)p+(U)](A)|=0. \tag{7'}$$

Comme le déterminant d'un produit de matrices est égal au produit des déterminants de ces matrices, il apparaît immédiatement que (7′) se réduit à

$$|(T)p^2+(F)p+(U)|=0;$$

c'est précisément l'équation (3).

Le groupe d'ensembles de circuits couplés dont les éléments sont donnés par les matrices $(\mathcal{T})$, $(\mathcal{U})$ *et* $(\mathcal{F})$ *est donc tel que ces ensembles aient mêmes fréquences propres.*

b. Étude d'un cas particulier. — Déterminer le groupe d'ensembles de n circuits couplés ayant mêmes fréquences propres qu'un ensemble donné de n circuits couplés, les circuits de mêmes rangs des divers ensembles ayant mêmes selfs inductances, totales et de couplage, que les circuits correspondants de l'ensemble donné.

Ce problème est un cas particulier du précédent et tout revient à déterminer la forme à donner à la matrice (A) pour que la matrice (T) demeure invariante lors de la transformation, ce qui s'écrit

$$(A')(T)(A)=(T).$$

La théorie générale conduit à adopter une transformation $(A)=(U)(V)(U)^{-1}$, (U) étant une matrice particulière ramenant (T) à la forme unité et (V) une transformation orthogonale quelconque; la méthode peut être assez longue.

Or, un théorème d'Hermite ([3]) nous apprend que si $Q=(\alpha_{ik})$ est une matrice *symétrique* quelconque d'ordre n et (S) une matrice *symétrique gauche* d'ordre n, également quelconque, la matrice

$$(R)=(Q+S)^{-1}(Q-S)$$

est telle que

$$(R')(Q)(R)=(Q).$$

([3]) Turnbull, *Theory of Determinants, Matrices and Invariants*, 1928, p. 159.

La forme particulière à adopter pour (A) se déduit immédiatement de ce qui précède; puisque (T) est symétrique, il suffira de prendre

$$(A)=(T+S)^{-1}(T-S), \tag{8}$$

(S) étant une matrice symétrique gauche quelconque d'ordre n. Les ensembles du groupe s'obtiendront en donnant aux éléments de (S) toutes les valeurs possibles.

Remarque. — Une méthode analogue s'appliquerait à la détermination des groupes d'ensembles de circuits possédant les mêmes fréquences propres qu'un ensemble donné et dont les circuits de mêmes rangs ont, soit les mêmes résistances, soit les mêmes capacités, totales et de couplage, que les circuits correspondants de l'ensemble donné.

3. **Second problème.** — Nous supposerons toujours l'ensemble donné, formé par n circuits couplés, caractérisé par les trois formes quadratiques T, U et F ainsi que par les trois matrices associées (T), (U) et (F).

Il nous faut trouver une transformation particulière, caractérisée par une matrice (A), telle que l'impédance relative à la maille numérotée 1 demeure invariante; ceci veut

$$\frac{|(\mathcal{T})p^2+(\mathcal{F})p+(\mathcal{U})|}{|(\mathcal{T})p^2+(\mathcal{F})p+(\mathcal{U})|_1}=\frac{|(T)p^2+(F)p+(U)|}{|(T)p^2+(F)p+(U)|_1}, \tag{9}$$

soit encore,

$$\frac{|(A')X(A)|}{|(A')X(A)|_1}=\frac{|X|}{|X|_1}, \tag{9'}$$

où l'on a posé $X=(T)p^2+(F)p+(U)$, l'indice 1 indiquant toujours que l'on considère le premier mineur des déterminants qui figurent aux dénominateurs des rapports précédents.

De (9′) on tire

$$|(A')||(A)||X|_1=|(A')X(A)|_1. \tag{10}$$

Nous allons montrer que si

$$(A)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & \dots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

la condition (10) est satisfaite.

La forme adoptée pour (A) donne en premier lieu, pour le premier membre de (10)

$$|(A')||(A)||X|_1=|(A)_1|^2|X|_1.$$

Examinons maintenant le second membre de

cette relation; il peut s'écrire

$$
\begin{aligned}
(A')X(A) = {} & \begin{pmatrix} 1 & a_{21} & a_{31} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} X \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ a_{21} & 0 & 0 & \cdots \\ a_{31} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} \\
& + \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A')_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) X \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ a_{21} & 0 & 0 & \cdots \\ a_{31} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} \\
& + \begin{pmatrix} 1 & a_{21} & a_{31} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} X \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A)_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) \\
& + \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A')_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) X \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A)_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right).
\end{aligned}
$$

On vérifie facilement que seul le dernier terme de cette somme contribue à la formation du premier mineur de $(A')X(A)$. Comme il peut s'écrire

$$
\begin{aligned}
& \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A')_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{21} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{22} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A)_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) \\
& + \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A')_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & X_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right) \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & (A)_1 & \\ \cdot & & & \end{array}\right),
\end{aligned}
$$

et que le premier terme conduit à une matrice nulle, il apparaît sans difficulté que

$$\big((A')X(A)\big)_1 = (A')_1 X_1 (A)_1.$$

Par suite

$$|(A')X(A)|_1 = |(A')_1|\,|X|_1\,|(A)_1| = |(A)_1|^2\,|X|_1.$$

La relation (10) est ainsi vérifiée.

Le groupe d'ensemble cherché s'obtiendra donc en donnant aux éléments de la matrice (A) toutes les valeurs possibles.

Ce résultat a été obtenu par N. Howitt [4] par une autre méthode.

Propriétés de ces ensembles maillés. — Un théorème de Van der Pol [5] permet de signaler une propriété commune à certains des ensembles du groupe.

Ce théorème indique que l'application d'une force électromotrice constante V à un réseau maillé passif et dissipatif, présentant une impédance $Z(p)$ aux bornes de celle-ci, conduit, en régime permanent, après disparition des phénomènes transitoires, à un état électrique du système tel que l'on ait

$$V^2 \left\{ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p} \left[\frac{1}{Z(p)} \right] \right\}_{p=0} = 2(U - T),$$

U étant l'énergie électrostatique et T l'énergie magnétique. Ceci suppose, bien entendu, que T n'est pas identiquement nulle, ce qui conduit à faire l'hypothèse que toutes les branches ne contiennent pas de capacités et, en particulier, celle où est introduite la force électromotrice.

Supposons alors que l'on applique au circuit numéroté 1 des ensembles envisagés, une force électromotrice constante V de telle façon que ces ensembles présentent, aux bornes de celle-ci l'impédance $Z(p)$ dont on a cherché à conserver l'invariance, la relation de Van der Pol permet d'énoncer le théorème suivant :

Tous les ensembles du groupe tels qu'il existe un régime permanent résultant de l'application d'une force électromotrice constante V à la maille numérotée 1, *sont tels que, dans ce régime, la différence entre l'énergie électrostatique et l'énergie magnétique est constante.*

Dans le cas particulier où les mailles sont *sans capacités,* en régime permanent, l'énergie magnétique est constante pour tous les ensembles du groupe.

4. **Généralisations.** — Groupe des ensembles à $n+p$ mailles indépendantes ayant n fréquences propres égales à celles d'un ensemble E à n mailles indépendantes et p fréquences propres arbitraires.

On peut considérer un ensemble E' à $n+p$ mailles, obtenu en adjoignant à l'ensemble initial E, p circuits découplés de fréquences propres arbitraires.

En prenant comme nouvel ensemble initial : E', la méthode utilisée au paragraphe 2 permet alors de résoudre complètement le problème.

En donnant à la matrice de transformation A la forme déterminée au paragraphe 3, on peut déterminer, en opérant sur E', le groupe des ensembles à $n+p$ mailles ayant même impédance d'entrée que l'ensemble E.

(4) *Phys. Rev.*, 1931, **37**, p. 1583.

(5) *Physica*, 1937, IV, p. 585.

Manuscrit reçu le 20 février 1946.

Le Gérant : Maurice Blondin. 122924 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.